

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií



Příprava a charakterizace fotokatalytických sorpčních nanostruktur

Preparation and characterization of photocatalytic sorptive nanostructures

Student:

Bc. Jiří Bednář

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Studijní obor:

Nanotechnologie

Datum zadání diplomové práce:

20.10. 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

15.5. 2015

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Jiří Bednář

Studijní program:

N3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942T001 Nanotechnologie

Téma: Příprava a charakterizace fotokatalytických sorpčních nanostruktur
Preparation and characterization of photocatalytic sorptive nanostructures

Zásady pro vypracování:

Motivace:

Ověření nové technologie přípravy fotokatalytických nanostruktur s vysokou účinností a sorpčním povrchem.

Zadání dílčích úkolů:

1. Prostudovat příslušnou tematiku diplomové práce v zadané odborné literatuře.
2. Seznámit se s problematikou fotokatalytických a sorpčních materiálů.
3. Experimentálně připravit kompozitní luminiscenční nanostruktury na bázi SiO_2 a ZnO s vysokým sorpčním povrchem.
4. Charakterizovat měrné povrchy a luminiscenční parametry připraveného materiálu.
5. Navrhnout a sestavit aparaturu pro měření fotokatalytické účinnosti materiálů.
6. Měřit fotokatalytické a sorpční účinky připravených materiálů.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. RAO, C.N.R., A. MÜLLER, A.K. CHEETHAM: Nanomaterials Chemistry, Wiley, 2007.
2. HOSOKAWA, M., et al: Nanoparticle Technology handbook, Elsevier, 2007.
3. YANG, R.T.: Adsorbents - Fundamentals and Applications, Wiley, 2003.
4. KANEKO, M., I. OKURA: Photocatalysis – Science and Technology, Springer, 2002.
5. SERPONE, N., E. PELIZZETI: Photocatalysis - Fundamentals and Applications, Wiley, 1989.
6. NAGARAJAN, R., T.A. HATTON: Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization, ACS Symposium series 996, ACS, 2008.
7. LOMBARDI, S.L.: Nanoparticles: New Research, Nova Science Publishers, Inc. 2008.
8. FONG, P.A.: Colloid and Surface research trends, Nova Science Publishers, Inc. 2007.
9. VOJUCKIJ, S.: Kurs koloidní chemie, SNTL Praha, 1984.
10. BUZAGH, A.: Koloidika, SAV, 1961.
11. BARATON, M.I.: Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, ASP, 2003.
12. OZIN, G.A. et al: Nanochemistry – A Chemical Approach to Nanomaterials, RCPublishing, 2009.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách Centra nanotechnologií.

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Datum zadání: 20.10.2014

Datum odevzdání: 15.05.2015



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskievič, CSc.
prorektor pro studium

Prohlášení diplomanta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 15. května 2015

Jiří Bednář

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne:

15. května 2015

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Jiří Bednář

Podpis:



Adresa trvalého pobytu autora práce:

Gončarovova 11, Ostrava-Jih, 700 30

Abstrakt

Práce se zabývá výrobou fotokatalytických sorpčních nanostruktur na bázi ZnO a SiO₂, kdy je fotokatalytický ZnO umístěn do síťové struktury SiO₂. Teoretickou část tvoří úvod do problematiky pevných látek, zejména pak polovodičů, které se převážně využívají jako fotokatalyzátory. Diskutované jsou také polovodičové heterostrukтуры, které rozšiřují možnosti fotokatalytických materiálů jak v oblasti materiálových vlastností, tak v účinnosti fotokatalýzy. Teoretická část je uzavřena výrobou a metodami charakterizace nanočástic a nanostruktur.

V praktické části se věnuji přípravě fotoaktivní nanostruktury ZnO(SiO₂)ZnO a její charakterizaci v oblasti strukturní, materiálové a optické. Pro měření fotokatalytické účinnosti byl sestaven průtočný reaktor, který měří fotokatalytickou degradaci methylenové modře v reálném čase. Byla změřena fotodegradace samotné methylenové modře, fotodegradace methylenové modře s TiO₂ evan. a fotodegradace methylenové modře s nanostrukturou ZnO(SiO₂)ZnO. Jako poslední je zmíněna problematika fotokoroze.

Klíčová slova: fotokatalýza, methylenová modř, nanostruktura, ZnO, fotokoroze

Abstract

The aim of this work is creation of photocatalysis sorptive nanostructures on ZnO and SiO₂ base. Photocatalytic active ZnO is placed to SiO₂ silikagel net. The teoretical part consists of an introduction to solid state physics, where we especially discuss semiconductors as the main photoacatalysis active material. We also consider semiconductor heterostructures, which can deeply extend photocatalytic efficiency of materials. The teoretical part is finished by fabrification of nanoparticles and by nanoparticles and nanostructures characterization methods.

The experimental part contains the creation and characterization of ZnO(SiO₂)ZnO nanostructure including structural, material and optical characteristics. We built photocatalytic flow reactor for measuring photocatalytic degradation of methylene blue in real time. We measured photodegradation of methylene blue itself, photodegradation of methylene blue with TiO₂ evan. and photodegradation of methylene blue with ZnO(SiO₂)ZnO nanostructure. We also discuss photocorosis problematics at the end.

Keywords: photocatalysis, methylene blue, nanostructure, ZnO, photocorosis

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za pomoc při experimentech a za odborné rady v rámci celého projektu. Děkuji Ing. Ladislavu Svobodovi za konzultaci pomoc ohledně přípravy a vlastností sorpčních nanostruktur a Bc. Pavlu Mančíkovi za asistenci při měření. Dále děkuji prof. Dr. RNDr. Jiřímu Luňáčkovi a Mgr. Janě Trojkové, Ph.D. jejichž přednášky mi poskytly základ pro vypracování teoretické části. V poslední řadě děkuji všem pracovníkům, kteří se podíleli na měření vlastností sorpčního materiálu.

Obsah

1	Úvod	11
1.1	Motivace diplomové práce	11
1.2	Cíle diplomové práce	11
2	Současný stav problematiky	13
2.1	Polovodiče a jejich vlastnosti	13
2.2	Základní princip fotokatalytických reakcí	20
2.3	Fotokatalytické polovodivé oxidy	23
2.4	Fotokatalytické kompozitní polovodivé materiály	26
2.5	Výroba fotokatalytických materiálů	29
2.5.1	Výroba nanočástic	30
2.6	Aplikace fotokatalytických materiálů	32
3	Experimentální metody charakterizace fotokatalytických sorpčních nanostruktur	33
3.1	Měření specifického povrchu a porosity	33
3.2	Mikroskopická analýza mikrostruktur a nanostruktur	33
3.3	XRD strukturní analýza	34
3.4	UV-VIS spektroskopie	36
3.5	Luminiscenční spektroskopie	37
4	Fotokatalytická nanostruktura ZnO(SiO₂)ZnO	37
4.1	Příprava fotoaktivní nanostruktury ZnO(SiO ₂)ZnO	37
4.2	Experimentální materiálové charakteristiky agregované nanostruktury ZnO (SiO ₂) ZnO	39
5	Experimentální výsledky měření fotokatalytické sorpční účinnosti	40
5.1	Experimentální reaktor pro degradaci látek v kapalném prostředí . .	40
5.2	Heterogenní fotokatalytická degradace methylenové modři	44
5.3	Odolnost materiálu vůči fotokorozi	49
6	Diskuse a závěr	50
A	Přílohy	55

Seznam symbolů a značení

e_{cb}^- [-] Elektron ve vodivostním pásu

h_{vb}^+ [-] Díra ve valenčním pásu

\hat{H} [-] Hamiltonův operátor neboli hamiltonián

\mathbf{r} [m] Vektor reálného prostoru

\mathbf{K} [m^{-1}] Translační vektor reciprokého prostoru

\mathbf{k} [m^{-1}] Vlnový vektor reciprokého prostoru

\mathbf{R} [m] Translační vektor reálného prostoru

α [$^\circ$] Úhel obecně

ϵ_0 [$8,854187818 \cdot 10^{-12}$ F/m] Permitivita vakua

ϵ_r Molární absorpční koeficient

ϵ_r [-] Relativní permitivita materiálu obecně

ϵ_r [-] Relativní permitivita obecně

λ [m] Vlnová délka elektromagnetického záření obecně

ν [Hz] Frekvence elektromagnetického záření

τ Turbidanční koeficient

A_λ Absorpční spektrum

c [mol/l] Koncentrace

c_p [g/l] Koncentrace částic

D_λ Tmavé (dark) spektrum

DOS [E^{-1}] Hustota elektronových stavů

E_C [eV] Nejnižší bod vodivostního pásu

E_{Fi} [eV] Fermiho energie v bezpříměsových (intrinických) polovodičích

E_{fp} [eV] Fermiho hladina příměsových polovodičů

E_F [eV] Fermiho energie

E_g [eV] Šířka zakázaného pásu

E_{\max} [eV] Maximální kinetická energie elektronu při fotoelektrickém jevu

E_V [eV] Nejvyšší bod valenčního pásu

f_{FD} [-] Fermiho-Diracova rozdělovací funkce

GO [-] Oxidovaný grafen

h [4,135667517·10⁻¹⁵ eV·s] Planckova konstanta

$h\nu$ [-] Energie elektromagnetického záření obecně

HRTEM High resolution transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením)

m_e [0,510998928 MeV] Klidová hmotnost elektronu

MB Methylenová modř (označení)

n_0 [m⁻³] Koncentrace elektronů ve vodivostním pásu

n_A [m⁻³] Koncentrace akceptorů v polovodičích

n_C [(eV)⁻¹] Efektivní koncentrace elektronů ve vodivostním pásu

n_D [m⁻³] Koncentrace donorů v polovodičích

n_i [-] Koncentrace elektronů/děr ve vodivostním/valenčním pásu

n_V [(eV)⁻¹] Efektivní koncentrace děr ve valenčním pásu

NHE [-] Normální vodíková elektroda

OAc Sůl organické kyseliny

p_0 [m⁻³] Koncentrace děr ve valenčním pásu

R_λ Referenční spektrum

S_λ Aktuální měřené spektrum

SEM Scanning electron microscopy (skenovací elektronová mikroskopie)

SHE [-] Standardní vodíková elektroda

T [K] Teplota obecně

TEM Transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)

V_{NHE} [eV] Potenciál vodivostního pásu vůči NHE

z [m] Vzdálenost, kterou projde světlo v materiálu

1 Úvod

1.1 Motivace diplomové práce

Již od nepaměti se používají sorpční a porézní materiály, které dokážou vázat nežádoucí nečistoty z tekutin. Ať už se jedná o papír nebo piliny (celulóza) a hadry (bavlna, hedvábí) z dob minulých, nebo modernější materiály, jako různé druhy keramiky a velmi známé aktivní uhlí, či i obyčejné ořechové skořápky. Schopnost účinně vázat určité látky souvisí nejenom s jejich chemickým složením, ale i s tzv. specifickým povrchem (neboli taky vnitřním povrchem)¹. Na tento vnitřní povrch (pokud je z venku otevřený a přístupný) se poté může adsorbovat široké spektrum látek. Množství takto adsorbovaných látek roste s velikostí tohoto povrchu, a snahou technologů je tedy vytvoření materiálů s co největším specifickým povrchem. Nanotechnologie tento proces výrazně urychlují. Velkovýrobou nanovláken a nanočástic vznikají levné materiály s velmi dobrými sorpčními vlastnostmi.

Ropná krize v roce 1973 podnítila hledání jiných zdrojů energie. Ideou bylo levně vyrobit palivo z obecně velmi dostupných látek, jako například vodík ze samotné vody. Vedle poměrně drahé elektrolýzy² se začalo uvažovat i nad rozkladem vody pomocí světla. Přestože princip rozkladu vody pomocí slunečního záření je jednoduchý, stále se naráží na různé technické potíže a ani dnes, po více jak 40 letech, nejsou zcela vyřešeny. Největším problémem je často velmi nestabilní excitovaný stav fotoaktivní látky (fotokatalyzátoru). Elektron se mnohem raději vrátí zpět do původní pozice místo toho, aby se podílel na rozkladné chemické reakci. Kombinací různých materiálů se dá tento poměr snížit, kdy jeden materiál slouží jako zdroj elektronů při ozáření světlem a druhý je převezme a poskytne pro rozkladné reakce. Fotochemickou reakcí se nemusí rozkládat pouze voda. Byly prováděny výzkumy také s dusíkem, oxidem uhličitým a sirovodíkem [2].

Fotokatalyzátory mohou ale sloužit stejně dobře pro degradaci škodlivých sloučenin ve vodě (nejčastěji organických látek) a v ovzduší (oxidy dusíku a síry). Se stále se zvětšujícím znečištěním životního prostředí existuje snaha o vytvoření materiálů schopných co nejefektivněji a nejlevněji sorbovat a na velmi rozsáhlém reakčním povrchu degradovat polutanty. Kombinací velkého specifického povrchu a vysoké fotokatalytické účinnosti je možné vytvořit materiál, který tyto požadavky splní.

1.2 Cíle diplomové práce

Cílem této práce je ověření nové technologie přípravy levných fotokatalytických nanostruktur s vysokou účinností a sorpčním povrchem na bázi běžně dostupných materiálů ZnO a SiO₂. V teoretické části se nejprve věnuji vlastnostem fotokatalytic-

¹Představuje plochu povrchu látky na jednotku její hmotnosti, aktivní uhlí má až 1500 m²/g [1].

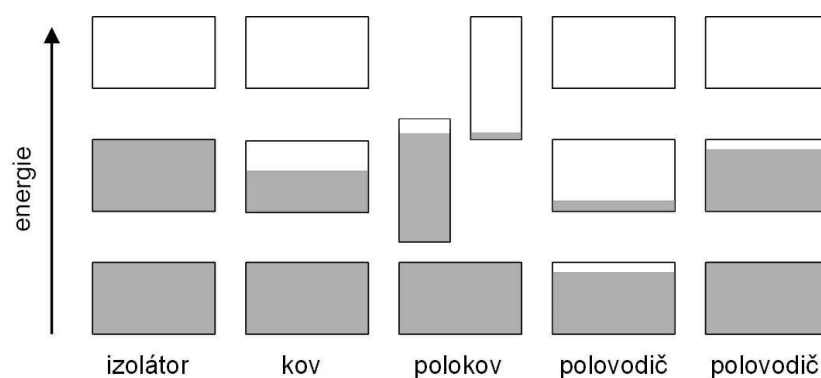
²Rozklad sloučeniny pomocí el. proudu.

kých materiálů a fotokatalytických kompozitů. Následuje jejich výroba a praktické aplikace. Další část je věnována metodám charakterizace fotokatalytických nanostruktur a nakonec měření sorpční a fotokatalytické účinnosti. Důraz je také kladen na chemickou odolnost vyrobeného materiálu.

2 Současný stav problematiky

2.1 Polovodiče a jejich vlastnosti

Každá pevná látka obsahuje elektrony, ale rozdílně reaguje na vnější elektrické pole. Elektrony v krystalech se nacházejí v energetických pásích, které jsou odděleny od sebe oblastmi energie, kterým neodpovídají žádné elektronové vlnové stavy (orbitály). Takové „zakázané“ oblasti se nazývají energetické zakázané pásy nebo jen zakázané pásy a jsou důsledkem interakce vodivostních elektronů s iontovými zbytky v krystalu. Existují v podstatě čtyři základní možnosti chování pevné látky (znázorněno také na obrázku 2.1 a podrobněji poté na obrázku 2.3):



Obrázek 2.1: Schéma zaplnění dovolených energetických pásů elektrony. Obdélníky představují povolené energetické intervaly a oblasti zaplněné elektrony jsou stínovány [3].

1. Krystal se chová jako izolátor, pokud jsou dovolené energetické pásy zaplněné nebo prázdné, neboť potom se elektrony nemohou pohybovat v přiloženém elektrickém poli. Čistý polovodič (např. křemík) se při absolutní nule chová jako izolátor [3].
2. Krystal se chová jako kov, pokud jeden nebo více pásů je zaplněno částečně, řekněme na 10 nebo 90% (příkladem jsou alkalické kovy) [3].
3. Krystal je polokov³, pokud se valenční a vodivostní pásy lehce překrývají. Takový materiál má neúplný zakázaný pás (více na obrázku 2.3 níže). V polokovu (příkladem je antimon, bismut) je při teplotě absolutní nuly jeden pás téměř zaplněn, zatímco další je téměř prázdný[3].
4. Krystal je polovodič, jestliže jsou všechny pásy zcela zaplněny s výjimkou jednoho pásu, který je jenom málo zaplněn elektrony nebo je naopak téměř zaplněn. Příklad konečných teplot, s tepelně excitovanými nositeli, je znázorněn jako druhý zprava, zatímco případ polovodiče s neúplně zaplněným pásem v důsledku přítomnosti příměsí je úplně vpravo na obrázku 2.1 [3].

³Český výraz „polokov“ zastupuje ve skutečnosti tři anglické významy: half-metal, semi-metal a metalloid. Zde se píše o polokovu ve smyslu semi-metal.

Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční pás a nejnižší neobsazený je vodivostní pás. Existenci energetických pásů uspokojivě vysvětluje kvantová fyzika a její stacionární Schrödingerova rovnice (2.1):

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Pro zjednodušení budeme předpokládat, že máme dokonalý nekonečný krystal s periodickým potenciálem tak, jak jsou uspořádané iontové zbytky v krystalu. F. Bloch dokázal důležitý teorém, který říká, že řešení Schrödingerovy rovnice v periodickém potenciálu (atomy v krystalu) má tvar (2.2)

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

a matematicky vyjadřuje Blochův teorém: vlastní funkce vlnové rovnice má v případě periodického potenciálu tvar součinu rovinné vlny $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ a funkce $u(\mathbf{r})$, která moduluje rovinnou vlnu a je periodická s periodou krystalové mřížky. Blochova funkce tedy splňuje relaci $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, kde \mathbf{R} je perioda krystalové mřížky (translační vektor reálného prostoru). Vektor \mathbf{k} je tzv. vlnový vektor reciprokého prostoru (viz podrobněji kapitola 3.3). Tyto funkce se skládají z postupných vln a mohou vytvářet vlnová klubka, která popisují elektron pohybující se volně v poli potenciálů iontových zbytků [3].

Pro 1D periodický systém obdélníkových jam s periodou $R=a+b$ má Schrödingerova rovnice tvar (2.3) [3]:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\psi &= E\psi & \text{pro } 0 < x < a \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\psi(x) + V_0(x)\psi &= E\psi & \text{pro } a < x < a+b \end{aligned} \quad (2.3)$$

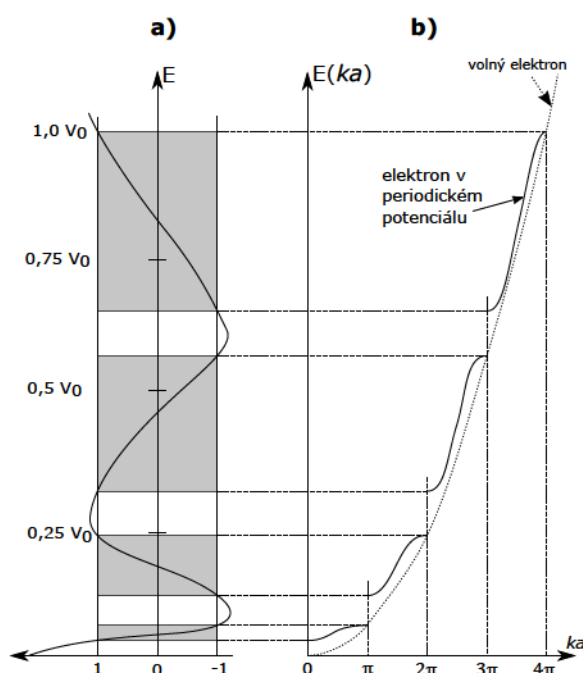
Po dosazení Blochovy funkce a následném předpokladu, že potenciál V_0 roste nade všechny meze a a b se blíží nule (periodicky se opakující delta funkce), vyjde řešení v jednoduchém tvaru (2.4) [3]:

$$\frac{P}{\alpha a} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \quad (2.4)$$

kde $P = \frac{m_e V_0 b a}{\hbar^2} = \text{konst.}$, $\alpha = \frac{2m_e E}{\hbar^2}$. Levá strana rovnice 2.4 je schematicky vyznačena na obrázku 2.2 vlevo (část a) a pravá strana rovnice 2.4 se číselně pohybuje v intervalu od -1 do 1 (vyšrafovaná oblast - oblast řešení rovnice). Pravá část (b) obrázku 2.2 ukazuje přímo závislost $E(ka)$. Funkce je nespojitá právě na hranicích Brillouinovy zóny⁴. Je tedy jasné vidět, že periodicitu způsobila vznik nepovolených energetických hladin pro elektrony, a vzniká tak ona pásová struktura [3].

Při absolutní nule teploty se čisté, dokonalé krystaly většiny polovodičů budou chovat jako izolátory. Vodivostní pás je totiž neobsazený a je oddělen zakázaným

⁴Wiegner-Seitzova buňka v recipročném prostoru. Je to primitivní buňka s největší symetrií.

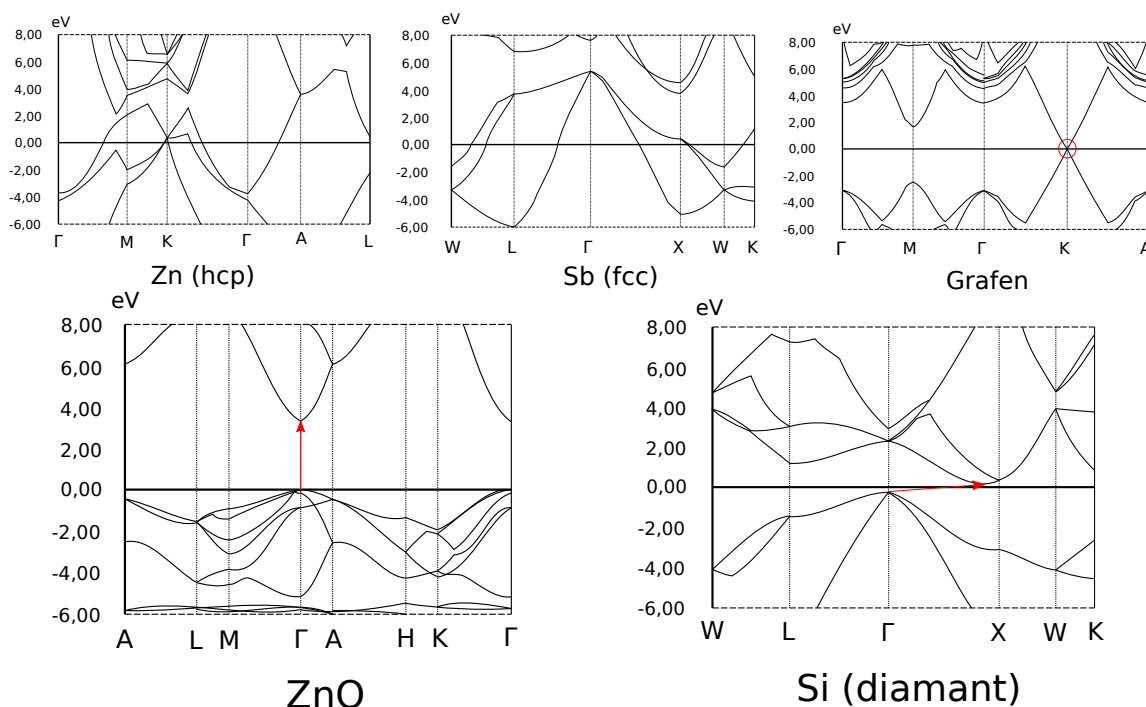


Obrázek 2.2: a) schematicky znázorněná levá a pravá strana rovnice 2.4 (načrtnutá černá čára a kosinové omezení od 1 do -1). Je vizuálně porovnávána s částí b), na které je vynesena závislost $E(ka)$. Pro srovnání je zde ještě čárkovaně vyznačena funkce pro volný elektron $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, která zakázané energie nemá.

pásem E_g od zaplněného valenčního pásu. Zakázaný pás (viz tabulka 2.1) je energetický interval mezi nejnižším bodem vodivostního pásu (E_C) a nejvyšším bodem valenčního pásu (E_V). S růstem teploty jsou elektrony tepelně excitovány z valenčního do vodivostního pásu. K elektrické vodivosti přispívají jak elektrony ve vodivostním pásu, tak i neobsazené hladiny neboli díry, které zůstaly ve valenčním pásu. Charakteristické polovodičivé vlastnosti vznikají až v důsledku tepelné excitace, příměsí, defektů mřížky nebo odchylek od jmenovitého chemického složení. Polovodiče jsou elektronové vodiče, jejichž měrný elektrický odpor při pokojové teplotě leží v rozmezí 10^{-2} až $10^9 \Omega\text{cm}$, tj. mezi hodnotou pro dobré vodiče ($10^{-6} \Omega\text{cm}$) a pro izolátory ($10^{14} - 10^{22} \Omega\text{cm}$). Měrný odpor polovodiče silně závisí na teplotě a oproti vodičům je jeho průběh opačný (čím vyšší teplota, tím je měrný odpor polovodiče nižší). K součástkám využívajícím vlastností polovodičů patří tranzistory, usměrňovače, modulátory, detektory, termistory a fotočlánky [3].

U elektrického vodiče zinku vidíme, že jsou v okolí Fermiho energie E_F ⁵ povolené všechny energie, a elektrony tak nemají bariéru, kterou by musely překonávat. Pro antimon, jakožto zástupce polokovů (semi-metal), taktéž platí, že se elektrony v okolí E_F mohou pohybovat. Zakázaný pás zde není, avšak můžeme si všimnout, že se v jedné oblasti vynesené křivky vůbec nepřekrývají. Grafen je speciální typ polo/vodiče. Jeho pásy se protínají pouze přesně v bodě Γ (označeno červeným kolečkem na obrázku 2.3) a říká se, že má šířku zakázaného pásu 0 eV, protože ja-

⁵Nejvyšší energetický zaplněný stav při absolutní nule teploty.



Obrázek 2.3: Pásové diagramy popořadě pro Zn, Sb, grafen, ZnO a Si. Jedná se o rozšíření k obrázku 2.1. Horizontální osa představuje \mathbf{k} vektory reciprokého prostoru s naznačenými význačnými body v krystalu (Γ , X, W, K atd.) z hlediska jeho symetrie a vertikální osa představuje příslušné energie E , vycházející jako vlastní čísla ze Schrödingerovy rovnice (2.3). Fermiho hladina (E_F) je v $E=0$ eV [4, 5, 6].

kákoliv změna ve struktuře grafenu tento kontakt rozbije [7]. Další dva diagramy připadají na čisté polovodiče. Podle vzájemné polohy dolní hrany vodivostního pásu a horní hrany valenčního pásu se polovodiče rozdělují na ty s přímým a ty s nepřímým zakázaným pásem (přechodem). Při přímém přechodu se zachovává \mathbf{k} -vektor elektronu a mění se pouze jeho energie. To je případ ZnO, který disponuje přímým zakázaným pásem šířky 3,2 eV v bodě Γ . V případě nepřímého přechodu pro křemík se šířkou pásu 1,1 eV, kde nejvyšší energie valenčního pásu leží v bodě Γ a nejnižší energie vodivostního pásu leží lehce vlevo od bodu X, se při přechodu mění nejen energie, ale také hybnost (\mathbf{k} -vektor) elektronu⁶. Tento rozdíl v hybnosti se předá kmitům krystalové mříže (virtuálním částicím, fononům). Přímý přechod je snazší, rychlejší a velice často se jedná o tzv. zářivý přechod, kdy se při rekombinaci emituje foton o energii rovnou energetické šíři zakázaného pásu. Vyznačuje se také větší absorpcí světla s větším absorpčním koeficientem. Polovodiče s přímým přechodem se používají pro výrobu světelných diod a polovodičových laserů. U nepřímého přechodu je pravděpodobnost emise fotonu velmi nízká a vykazují menší absorpční koeficient [8].

Základní stav systému definujeme jako stav při absolutní nule. Když se teplota zvýší, pak se stav systému určuje pomocí statistické mechaniky a Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce (rovnice 2.5). Při absolutní nule je součet všech energetických

⁶Hybnost $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ z kvantové mechaniky.

Krystal	Přechod	E_{g0K} [eV]	E_{g300K} [eV]	Krystal	Přechod	E_{g0K} [eV]	E_{g300K} [eV]
Diamant	I	5,4	-	GaAs	D	1,52	1,43
Si	I	1,17	1,14	GaSb	D	0,81	0,78
Ge	I	0,744	0,67	Te	D	0,33	-
InAs	D	0,43	0,35	PbTe	D	0,19	0,3
InSb	D	0,24	0,18	CdS	D	2,582	2,42
InP	D	1,42	1,35	CdSe	D	1,84	1,74
GaP	I	2,32	2,26	CdTe	D	1,607	1,45

Tabulka 2.1: Šířka a typ zakázaných pásů pro vybrané polovodiče při 0 K a při 300 K. Přechody **D**- přímý (direct) a **I**- nepřímý (indirect) [3].

stavů elektronů v atomu nejnižší a energie nejvyššího stavu se nazývá Fermiho energie (E_F). U polovodičů a izolantů je výjimka, protože nemají fermiho plochu⁷. E_F se neumisťuje na hranu valenčního pásu, ale konvenčně přesně do středu pásu zakázaného. Pro teplotu absolutní nuly 0 K je podle rovnice 2.5 pravděpodobnost výskytu elektronu nad Fermiho hladinou nulová, a neexistuje tak elektron, který by měl vyšší energii, než je E_F . Při zvyšování teploty se kinetická energie elektronového plynu zvětšuje, a tak se stane, že některé energetické hladiny, které byly při absolutní nule prázdné, jsou obsazeny, a některé, které byly při absolutní nule obsazené, jsou prázdné. Dojde k tzv. přeobsazení stavů v okolí Fermiho energie, jak je vidět z obrázku 2.4 - část „Fermiho funkce“ [3].

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.5)$$

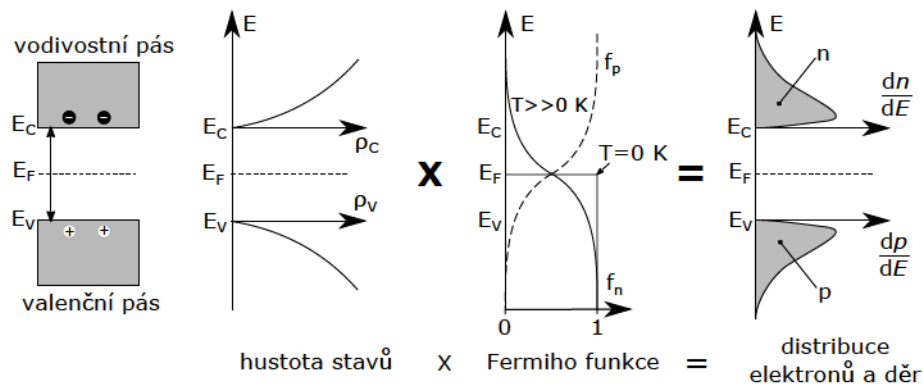
Abychom našli stavy, které jsou při teplotě T skutečně obsazeny volnými elektrony, musíme použít Fermiho-Diracovy statistiky a spočítanou hustotu elektronových stavů ($DOS=D(E)$). Počet obsazených stavů ($N(E)dE$) v energetickém rozmezí se pak vyjadřuje jako (rovnice 2.6) [3].

$$N(E)dE = D(E)f_{FD}(E)dE \quad (2.6)$$

Doposud jsme se zabývali výpočty pásové struktury pro dokonale periodické a nekonečné krystaly. Pro tyto struktury byly řešením Blochovy funkce a výsledky daly ostré a přesně definované hrany jednotlivých pásů (hustoty stavů). Reálné materiály ale nejsou nekonečné s perfektní strukturou bez kazů. Reálné materiály jsou prostorově ohraničené (mají nějakou velikost) a obsahují vakance (chybějící atom v mřížce), interstice, příměsi a dislokace. Předpovídaná frakce vakancí z termodynamiky je (2.7)

$$f = e^{-\frac{E_F}{k_B T}} \quad (2.7)$$

⁷Plocha utvořená **k**-vektory odpovídající nejvyšší energii elektronu při absolutní nule.



Obrázek 2.4: Princip výpočtu koncentrace elektronů a děr na jednotlivých energetických hladinách.

a na rozdíl od vakancí lze alespoň krystal vytvořit bez dislokací, neboť dislokace nejsou termodynamicky podporovány - jejich statistická entropie je nízká [9].

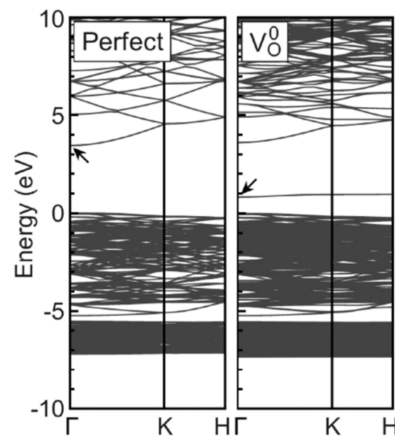
Jakákoliv změna oproti nekonečné periodické struktuře se dá chápat jako porucha. Je-li ta dostatečně malá, lze Schrodingerovu rovnici řešit pomocí poruchové teorie, nebo skrze supermřížky⁸. S velikostí poruchy se v řešení hustoty stavů mohou jednotlivé pásy (lokalizované stavy) o něco posunout, mohou objevit i nové tzv. rozšířené stavy uvnitř zakázaného pásu. Pro výrazně porušené materiály, jako třeba amorfnní struktury, vzniká již tolik lokalizovaných stavů, že původní zakázaný pás vypočítaný pro jeho krystalickou strukturu ztrácí význam. Definuje se nová vlastnost, tzv. mobility edge, který určuje energii oddělující lokalizované a rozšířené stavy uvnitř pásu [10]. Pro výpočty takových struktur se už musejí používat semiempirické metody. Např. pro nanočástice se bandgap mění v důsledku jejich konečných dimenzí. Navíc samotný povrch nanočástice je v napětí a dochází k jeho relaxaci, nebo rekombinaci⁹. V důsledku toho vznikají tzv. povrchové stavy, které mohou zasahovat do existence lokalizovaných, či rozšířených stavů podobně, jako je to naznačeno na obrázku 2.5 pro vakanci [6, 11].

Přibližná změna velikosti zakázaného pásu pro částici konečných dimenzí se dá vypočítat z tzv. Brusovy rovnice (2.8), která se používá primárně pro stanovení velikosti polovodičových nanočástic v roztoku. Metoda je založena na rozdílné absorpci elektromagnetického záření při změně šířky E_g . $E_g(\text{nano})$ a $E_g(\text{bulk})$ jsou šířky zakázaného pásu nanočástice, resp. objemového materiálu, h je Planckova konstanta, r je poloměr částice, m_e a m_h jsou efektivní hmotnosti elektronu a díry, e je náboj elektronu, ϵ_r je dielektrická konstanta materiálu a ϵ_0 je permitivita vakua [8].

$$E_g(\text{nano}) = E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \left(\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \right) \quad (2.8)$$

⁸Periodické uspořádání uměle vytvořených větších struktur obsahujících danou poruchu.

⁹Přeskupení atomů a porušení tak periodicity krystalové mřížky.



Obrázek 2.5: Vznik rozšířených stavů pro chybějící kyslík (vakance) v ZnO [6].

V praxi se k výpočtu šířky zakázaného pásu polovodičových nanočástic v kapalném médiu používají UV-VIS spektra, na které se aplikuje Taucova funkce [8].

U čistých polovodičových materiálů (intrinsických) je fermiho energie (E_{Fi}) uprostřed zakázaného pásu. Pravděpodobnost výskytu elektronu ve vodivostním pásu a díry ve valenčním pásu je z Fermiho-Diracovy statistiky stejná. Díru lze tedy přímo interpretovat jako chybějící elektron ve valenčním pásu, který přeskočil do pásu vodivostního. Pro zjednodušení počítání se také zavádí efektivní hustota stavů elektronů n_C a děr n_V . Je to náhrada rozložení DOS v celém pásu jednou delta funkcí na dně vodivostního, či vrcholu valenčního pásu. Pro n_C vypadá výpočet následovně (rovnice 2.9):

$$n_C f_{FD}(E) = \int_{E_C}^{\infty} n(E) f_{FD}(E) dE \quad (2.9)$$

Koncentrace elektronů (n_0) ve vodivostním pásu a děr (p_0) ve valenčním pásu je stejná ($n_0 = p_0 = n_i$) a v Maxwell-Boltzmanově přiblížení splňují relaci 2.10, respektive 2.11 [3].

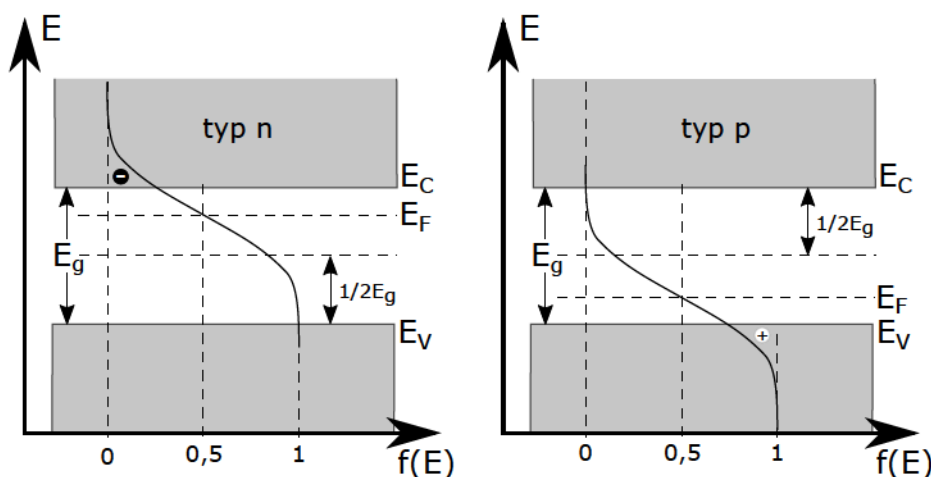
$$n_0 = n_C e^{-\frac{E_C - E_{Fi}}{k_B T}} \quad (2.10)$$

$$p_0 = n_V e^{-\frac{E_{Fi} - E_V}{k_B T}} \quad (2.11)$$

Polovodiče můžeme navíc dopovat příměsemi, které se chovají buď jako donory, nebo akceptory elektronů. Donorová příměs má ve valenčním pásu více elektronů, než má hostitelský polovodič a akceptorová příměs má elektronů méně. Např. křemík (4 valenční elektrony) dopovaný hliníkem (3 valenční elektrony) jako akceptorem s koncentrací n_A je tzv. polovodičem typu p. Křemík dopovaný fosforem (5 valenčních elektronů) jako donorem s koncentrací n_D je tzv. polovodičem typu n. V rámci zachování nábojové neutrality musí platit rovnice (2.12) [3]:

$$n_0 + n_A = p_0 + n_D \quad (2.12)$$

Donory tedy primárně zaplňují díry ve valenčním pásu a akceptory přejímají elektrony z vodivostního pásu. Součin $n_0 p_0 = n_i^2$ se nicméně zachovává i pro polovodiče s příměsemi. To znamená, že Fermiho hladina příměsových polovodičů (E_{fp}) se musí posunout k vodivostnímu u polovodiče typu n, či valenčnímu pásu u polovodiče typu p (obrázek 2.6) [3].



Obrázek 2.6: Posun Fermiho hladin pro polovodič typu n nalevo, respektive typu p na pravo.

Je zajímavé sledovat změny koncentrací elektronů a děr při různém stupni dopování polovodičů. Více elektronů ve vodivostním pásu znamená lepší redukční potenciál (v tomto případě ne ve významu fyzikální veličiny). Nicméně je to zase vyváжено nedostatkem oxidačních děr ve valenčním pásu a naopak. Vlastní posun E_{fp} není důležitý jenom z hlediska výpočtu pro Fermiho-Dirakovu statistiku. Při spojování různých polovodičů do tzv. heterostruktur hraje pozice E_{fp} nezastupitelnou roli ve výpočtu vestavěného potenciálu v přechodové oblasti prostorového náboje (více v kapitole 2.4).

2.2 Základní princip fotokatalytických reakcí

V předchozí kapitole jsme si vysvětlili vznik povolených energetických hladin pro elektrony, vznik pásové struktury a existenci zakázaných páسů. Pro nedůležitější zakázaný pás (ten mezi valenčním a vodivostním pásem) jsme kvalitativně naznačili počet elektronových stavů a nastínili možnosti, jak tyto počty ovlivňovat. U fotokatalytických reakcí se používají polovodiče hlavně s přímým elektronovým přechodem. Při absorbování dostatečné energie se elektron může uvolnit ze své pozice v elektronovém obalu do vyšších hladin, nebo i do volného prostoru (říká se do vakua). Vzdálenost energetické hladiny vakua od hrany valenčního pásu je jiná pro různé látky. Energii potřebnou pro překonání této bariéry mohou poskytnout

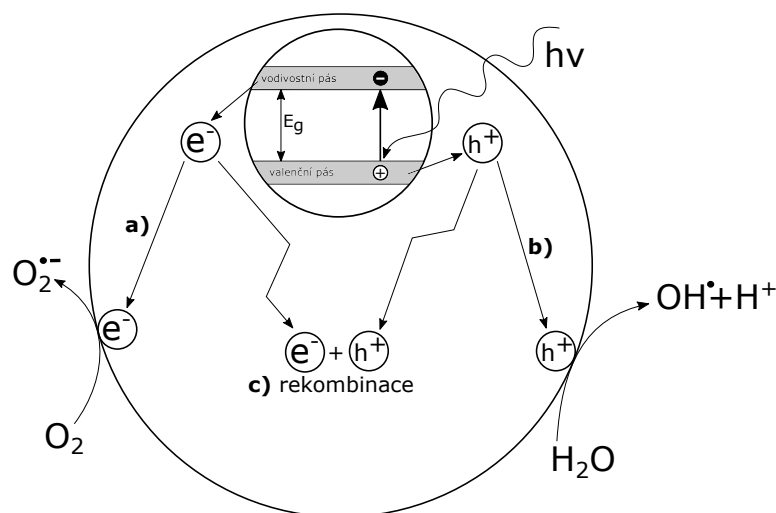
různé částice - třeba jiný elektron, nebo foton. Kvantová teorie definuje energii elektromagnetického záření jako součin jeho frekvence záření a planckovy konstanty ($E = h\nu$). Einstein odvodil, že pro úspěšné vyražení elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního, musí mít dopadající záření minimálně energii rovnou šířce E_g . Pokud má záření energii vyšší, elektron po výstupu bude mít ještě kinetickou energii E_{\max} ($h\nu = h\nu_0 + E_{\max}$). Jestliže elektrony opustí povrch látky do okolí, mluvíme o tzv. vnějším fotoelektrickém jevu. Definuje se poté tzv. výstupní práce elektronu, která je rovna energetické vzdálenosti mezi hranicí vakua a Fermiho hladiny. A jak si ukážeme dále, pozice E_F v polovodičích silně závisí na jeho dopování dalšími prvky. Elektrony však také mohou setrvat v látce a podílet se na vedení elektrického proudu jako vodivostní elektrony. Tento vnitřní fotoelektrický jev se využívá hlavně u polovodičů, kde po osvětlení světlem dané vlnové délky elektrony přeskočí zakázaný pás z valenčního do vodivostního (fotodiody, fototranzistory, fotokatalyzátory) [12]. Dynamická koncentrace elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu se tedy dá ovlivňovat elektromagnetickým zářením. Fotokatalytická reakce poté probíhá na povrchu daného polovodiče a je potřebné zajistit účinný transport náboje, vzniklého uvnitř materiálu, na jeho povrch. Lokalizace náboje vzniklého v objemu souvisí s pronikavostí daného záření do materiálu (Beer-Lambertův zákon) a je blíže vysvětleno v kapitole 3.4.

Pro fotokatalytický proces ale není důležitá jenom šířka zakázaného pásu (tabulka 2.1). Každá látka má odlišnou elektronovou strukturu a zatímco např. elektronový obal křemíku končí na orbitalech $3s^2 3p^2$, tak germanium již má $3d^{10} 4s^2 4p^2$. Valenční elektrony germania mají tedy vyšší potenciál než ty v křemíku vzhledem k jádru atomu. Pro úspěšné provedení fotokatalytické reakce je nezbytné tyto absolutní poměry znát. Zavádí se tedy tzv. standardní vodíková elektroda¹⁰.

Vodíková elektroda je plynová a prostřednictvím platiny se v ní ustavuje rovnováha mezi plynným vodíkem a vodíkovými ionty v roztoku. Realizuje se jako platinový plíšek pokrytý platinovou černí (amorfní platina vyredukovaná elektrolyticky z roztoku H_2PtCl_6), ponořený do roztoku HCl o známé koncentraci. Platinová černě je sycena plynným vodíkem. Největší teoretický význam má standardní vodíková elektroda (SHE) obsahující roztok HCl koncentrace $1,18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ se střední aktivitou vodíkových iontů $a(H^+) = 1$ [13], v níž je tlak plynného vodíku 101 kPa. Potenciál SHE je konvencí určen jako nulový při všech teplotách [14]. SHE je ale pouze teoretické řešení výše uvedené konfigurace. Experimentální metody ještě využívají tzv. normální vodíkovou elektrodu (NHE), která však není tak přesná jako SHE [15].

Po ozáření polovodiče fotony o energii rovnu, nebo vyšší, než je jeho zakázaný pás, dojde k excitaci elektronu z hrany valenčního do vodivostního pásu. Na jeho místě vznikne prázdné místo, kterému se říká kladně nabitá díra. Pokud vnějším vlivem excitovaný elektron neodebereme nebo nezaplníme vzniklou díru jiným elek-

¹⁰Pro fyzikální výpočty se jako reference bere hranice vakua pro elektron (Andersonovo pravidlo).



Obrázek 2.7: Schéma fotokatalytických procesů: Nejdříve po dopadu záření dochozí ke generaci páru elektron-díra (vrchní část obrázku). **a)** transport elektronu k povrchu polovodiče a následná redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál ($\text{O}_2^{\bullet-}$), **b)** transport kladně nabitě díry (h^+) na povrch polovodiče a oxidace molekuly vody na hydroxylový radikál (OH^{\bullet}), **c)** rekombinace elektronu a díry [8].

tronem, pak dojde během několika nanosekund k rekombinaci¹¹. Jestliže je přítomný akceptor nebo povrchový defekt, který by zachytil elektron nebo prodloužil rekombinační čas, může proběhnout redoxní reakce znázorněna na obrázku 2.7 [8].

Díry valenčního pásu jsou silnými oxidanty (+1,0 až +3,5 eV proti SHE v závislosti na typu polovodiče a pH), zatímco elektrony vodivostního pásu jsou dobrými reduktanty (+0,5 až -1,5 eV proti SHE). Vzniklá díra má silně oxidující účinky a oxiduje vodu a hydroxylový anion (OH^-) na povrchu polovodiče na hydroxylový radikál (OH^{\bullet}), který je velmi reaktivní a má sám o sobě silné oxidační účinky. Elektrony ve vodivostním pásu mají silné redukční schopnosti a redukují molekulární kyslík na superoxidový radikál ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Seznam redoxních reakcí, při kterých vznikají radikály, je v tabulce 2.2 [8].

$\text{OH}^- + \text{h}_{vb}^+ \rightarrow \text{OH}^{\bullet}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{h}_{vb}^+ \rightarrow \text{OH}^{\bullet} + \text{H}^+$
$\text{RX} + \text{h}_{vb}^+ \rightarrow \text{RX}^{\bullet+}$
$\text{O}_2 + \text{e}_{cb}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$
$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$
$2\text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}_{cb}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^{\bullet}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^{\bullet}$

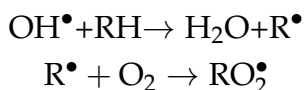
Tabulka 2.2: Oxidační a redukční reakce, při kterých vznikají radikály. h_{vb}^+ je díra ve valenčním pásu a e_{cb}^- je elektron ve valenčním pásu. $h\nu$ je foton o určité energii [8].

V oxidačních procesech vystupuje hydroxylový radikál jako druhé nejsilnější

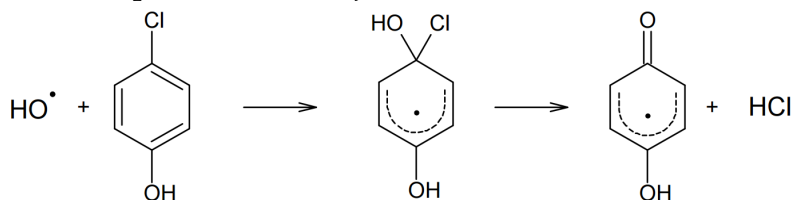
¹¹Elektron se vrátí zpět na místo díry při generaci fotonu o energii rovnu E_g .

oxidační činidlo¹². Ačkoliv jde o částici s krátkou dobou života, její reaktivita je extrémně vysoká – rychlostní konstanty pro reakce druhého řádu s organickým substrátem dosahují hodnot $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Organická látka (polutant) může být rozrušena třemi způsoby [8, 16]:

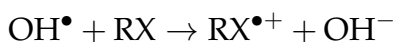
1. atakem $(\text{OH})^\bullet$ doprovázeným přenosem protonu se z polutantu stává organický radikál, který dále reaguje s O_2 za vzniku peroxyradikálu. Následující řetězové reakce s radikálovým mechanismem vedou ke vzniku CO_2 , H_2O a anorganických solí.



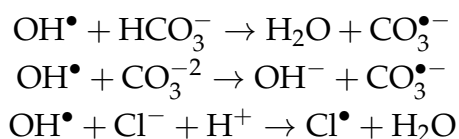
2. Obsahuje-li polutant dvojné vazby, uplatňuje se elektrofilní adice. Hydroxylový radikál dokáže např. dechlorovat jinak obtížně odbouratelné chlorfenoly.



3. Kromě atomu vodíku může hydroxylový radikál z polutantu odtrhnout také elektron. Tento mechanismus je upřednostněn, pokud molekula polutantu nemá dvojné vazby, obsahuje vazby C-X (kde X je halogen) nebo je stericky stíněna.



Za přítomnosti určitých aniontů (např. $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{CO}_3)^{-2}$, Cl^-) klesá koncentrace hydroxylových radikálů dle následujících reakcí [16]. V kyselém prostředí je koncentrace takových aniontů nižší a degradace polutantů probíhá s vyšší účinností [8].

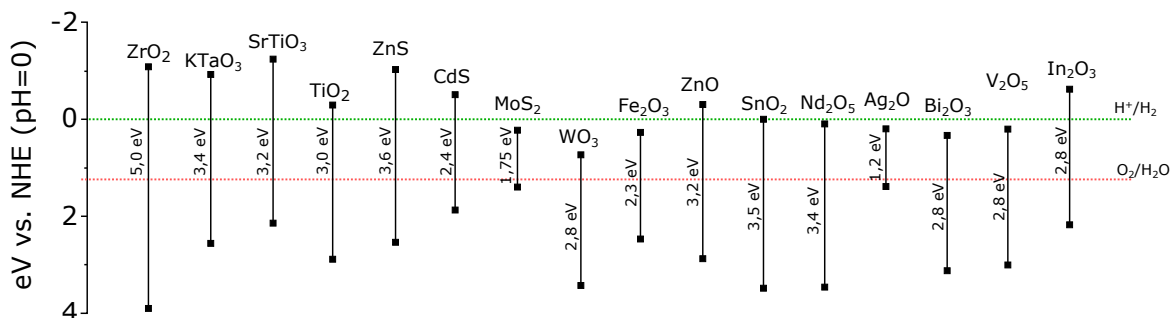


2.3 Fotokatalytické polovodivé oxidy

Z kapitoly 2.2 víme, že na povrchu fotokatalyzátoru probíhají redoxní reakce (tabulka 2.2). Jako fotokatalyzátory se využívá celá škála polovodičů s různými šířemi zakázaných pásů a velmi odlišným elektrochemickým oxidačně redukčním (redox) potenciálem vůči SHE (obrázek 2.8). Velikost těchto potenciálů určuje, jak moc bude úspěšná redukce elektronem z vodivostního, nebo redukce dírou z valenčního pásu. Z obrázku 2.8 je vidět, že např. ZnO má lehký redukční potenciál vůči H^+/H_2 a

¹²Nejsilnější oxidační činidlo je fluor [16].

velmi silný oxidační potenciál vůči $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Oproti tomu třeba Bi_2O_3 by sice mohlo oxidovat $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, ale elektron z vodivostního pásu by už určitě H^+/H_2 redukovat nemohl (elektron nepřeskočí do místa s vyšším potenciálem sám od sebe). Obrázek 2.8 tedy dává poměrně dobrou představu o tom, jaké materiály musíme použít pro úspěšné provedení konkrétních fotokatalytických reakcí. Oxidovat a redukovat se samozřejmě nemusí jenom voda. Do potenciálové stupnice můžeme klidně dosadit i jiné látky, jako třeba oxidy dusíku a síry.



Obrázek 2.8: Hranice valenčních a vodivostních pásů vybraných polovodičů a jejich umístění vůči referenční NHE (zelená přerušovaná čára). Potenciál O_2 (červená přerušovaná čára) je +1,23 eV vůči NHE [17, 18].

Nejznámějším materiálem je asi oxid titaničitý (TiO_2), který se využívá převážně jako pigment do barev (titanová běloba) z díky své vysoké odrazivosti, jasů a barevné stálosti. Vzhledem k velikosti zakázaného pásu 3,0 eV pohlcuje UV záření. Dopováním dusíku pak můžeme snížit E_g až do viditelného elektromagnetického spektra. Jako jeden z mála materiálů nemá TiO_2 negativní zdravotní účinky [19].

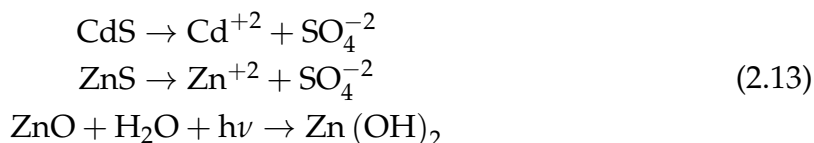
Při pohledu na pozice hran pásů na obrázku 2.8 je vidět, že obstojnou alternativou k TiO_2 by mohl být z hlediska elektronové konfigurace ZnO . Jeho historické použití je dokonce taktéž obdobné – zinková běloba jako pigment do barev. Nespornou výhodou ZnO oproti TiO_2 je jeho několikanásobně nižší výrobní cena. Nevýhodou jsou horší optické vlastnosti a špatná barevná/chemická stálost. Vzhledem k chemické nestabilitě je taktéž vysoce toxický pro vodní organismy a může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí [20]. Přesto se však např. používá v mnoha opalovacích krémech jako levná složka pohlcující UV spektrum.

Dalšími kandidáty jsou z hlediska snadné výroby a příznivým pozicím hran pásů sloučeniny síry ZnS a CdS . Obě krystalizují ve dvou mřížích, stabilnější hexagonální a kubické. S vhodnými aktivátory, jako např. stříbro a měď, vykazují pozoruhodné luminiscenční chování. CdS má zakázaný pás šíře 2,4 eV a taktéž se používá jako pigment – kadmiová žluť. [21] CdS byl využit jako první materiál k výrobě TFT (Thin Film Transistor) [22] a jeho tenké vrstvy vykazují piezoelektrické vlastnosti v GHz frekvenční oblasti [23].

Široký zakázaný pás ZnS (3,6 až 3,9 eV) a jeho pozice vůči SHE značí, že jde o silně redoxní fotokatalyzátor. Na světlo reaguje až v UV oblasti. Jeho čistá krystalická forma je průhledná a používá se pro výrobu čoček ve viditelném a IR spektru.

V práškové formě slouží jako bílý pigment [24].

Většina polovodičů jako jsou sulfidy a karbidy nejsou dostatečně dlouho stálé, protože podléhají fotokorozi. Fotokorozi ve vodném roztoku podléhá i slibný oxid zinečnatý (rovnice 2.13) [25, 26].



Chemická stabilita není jediný problém, který musejí technologové řešit. Snahou je, aby fotokatalytické reakce probíhaly přirozeně využitím Slunečního záření (viditelné spektrum, 1,65 - 3,26 eV) [27]. TiO_2 je jeden z mála materiálů, který fotokorozi nepodléhá, avšak je velmi drahý pro velkovýrobu a fotoaktivní je až ve fialové oblasti světla. CdS má zase příznivou polohu a šířku zakázaného pásu, nicméně silně podléhá fotokorozi (rovnice 2.13) a musel by se obnovovat. Potřebné vlastnosti fotokatalyzátoru pro štěpení vody na vodík a hydroxylový aniont by se daly shrnout takto [28, 18]:

- Z hlediska energetické náročnosti endotermní reakce štěpení vody (2,43 eV) a s ohledem na horní hranici pro použití viditelného světla by měl fotokatalyzátor mít zakázaný pás někde mezi 2,43 a 3,2 eV.
- Valenční pás musí být níže než oxidační potenciál kyslíku (na obrázku 2.8 červená vodorovná přerušovaná čára).
- Vodivostní pás musí být výše než redukční potenciál vodíku (na obrázku 2.8 zelená vodorovná přerušovaná čára).
- Fotokatalytická reakce probíhá na povrchu fotokatalyzátoru. Je proto nezbytné zajistit účinný transport páru elektron-díra na povrch aniž by došlo k jejich rekombinaci.
- Musí být omezen proces zpětné reakce sloučení vodíku a kyslíku zpět na vodu. Tento proces jinak výrazně snižuje účinnost reakce.
- Materiál by měl být chemicky stabilní, odolný vůči fotokorozi.

Žádný ze zatím studovaných polovodičů bez výjimky nesplňuje všechny požadavky. Je navíc prokázáno, že je velmi obtížné najít jednoduchý oxidový polovodič, který by mohl využít viditelnou oblast slunečního záření a zároveň by měl záporný potenciál vodivostního pásu k produkci vodíku. Vodivostní pás je tvořen z „d” a „s” orbitalů kovového atomu a valenční pás kovového polovodičového oxidu je tvořen z 2p orbitalu kyslíku a má vysoce pozitivní potenciál vůči NHE. Experimentálně byl naznačen následující vztah (2.14), kde V_{NHE} je potenciál vodivostního pásu polovodiče vůči NHE (obrázek 2.8) [29].

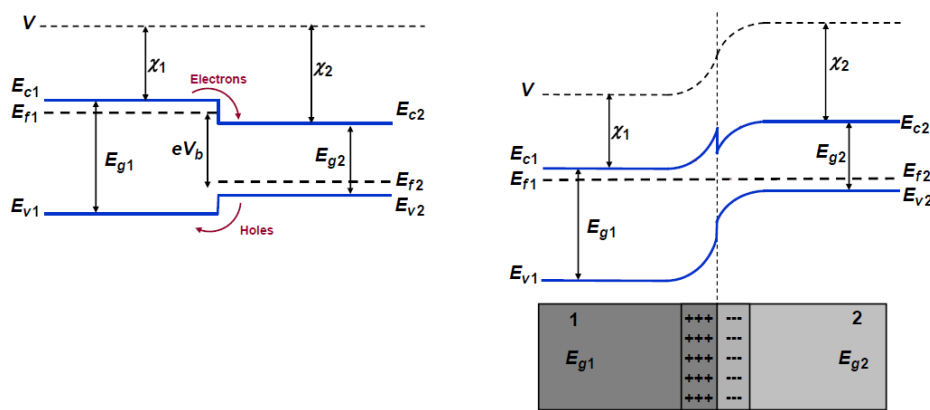
$$V_{\text{NHE}} = 2,94 - E_g \quad (2.14)$$

Energie zakázaného pásu polovodiče, který může využít viditelné světlo, je menší než 3 eV. Z toho vyplývá, že potenciál vodivostního pásu většiny oxidových polovodičů, které mohou využít viditelné světlo, je pozitivní, tj. elektron ve vodivostním pásu nemůže redukovat vodu na vodík. Pár polovodičových oxidů obsahující tranzitní kovy, jako Cr^{+3} , Ni^{+2} a Fe^{+3} výjimečně nepodléhají rovnici (2.14) [29]. Kromě těchto směsí byl zaznamenán vznik vodíku za použití methanolu. Methanol zde působil jako nevratný a účinný pohlcovač děr [25].

Naštěstí se však nemusíme omezovat pouze na hledání jednoho dokonalého polovodičového fotokatalyzátoru. Kombinací různých materiálů můžeme měnit potenciál elektronů a děr vůči NHE, prodloužit dobu života páru elektron-díra, nebo vyrobit fotokatalyzátor odolnější vůči fotokorozi. Použití kompozitních fotokatalyzátorů se zatím zdá být schůdnější cesta, jak zvýšit celkovou účinnost fotokatalytických reakcí.

2.4 Fotokatalytické kompozitní polovodivé materiály

Po vynálezu tranzistoru roku 1947 [30] se naplno rozjel výzkum polovodičových materiálů. V uplynulých letech došlo k řadě dalších významných objevů v oblasti polovodičových heterostruktur jako jsou supermřížky (tunelové jevy), kvantový Hallův jev¹³, fotovoltaické články, polovodičové diody, lasery a detektory [32].



Obrázek 2.9: Část nalevo: při přiblížení dvou polovodičů s různými absolutními energiemi hrany valenčního a vodivostního pásu se elektrony i díry přelévají do oblasti s nižším potenciálem. Část napravo: přelévání náboje způsobí vznik vestavěného elektrického náboje – kladný (díry) na levé straně přechodu a záporný (elektrony) na straně pravé [32].

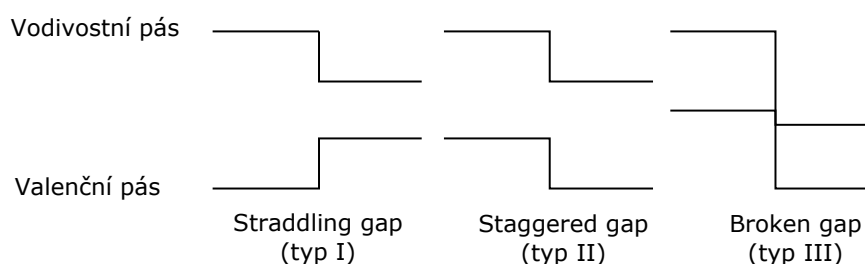
Základem polovodičové heterostrukтуры je téměř dokonalé krystalografické spojení dvou různých polovodičů s odlišnou mřížkovou konstantou¹⁴. Tím vzniká často

¹³V tenkých vrstvách polovodičů nabývá odpor přesně definovaných diskrétních hodnot [31].

¹⁴Vzdálenost mezi atomy v krystalové mříži.

využívané pnutí na rozhraní, které dává zvoleným materiálům nové vlastnosti. Podmínkou správného napojení s minimem dislokací je malá odchylka mřížkových konstant a krystalizace obou materiálů ve stejné krystalové mříži. V místě kontaktu se přesouvají elektrony a díry přes rozhraní z jednoho polovodiče do druhého. Probíhají rekombinace, až dojde ke srovnání jednotlivých Fermiových hladin. Vzniká oblast prostorového náboje a s ním souvisejícího vestavěného potenciálu (obrázek 2.9). Vzniklé napětí na rozhraní má opačný směr než napětí mezi původně nepropojenými polovodiči. Náboje se přelévají tak dlouho, dokud se napětí nevyrovnají, respektive dokud se nesrovnají Fermiho hladiny E_{F1} a E_{F2} [32].

Z relativních pozic E_F můžeme vytvořit 3 typy heteropřechodů, které jsou znázorněny na obrázku 2.10. Nejběžnější je typ I, který tvoří např. heterostruktura vrstvy ZnS na CdSe. Povlak ZnS se svým vysokým E_g zvyšuje kvantovou účinnost luminescence samotného CdSe. Jak už bylo zmíněno dříve v kapitole 2.1, velikost zakázaného pásu závisí i na velikosti krystalu. Pouhou změnou velikostí materiálů můžeme změnit tvar přechodu třeba z typu I na typ II, což dává obrovskou variabilitu při návrhu heterostruktur s potřebnými vlastnostmi [33, 34].

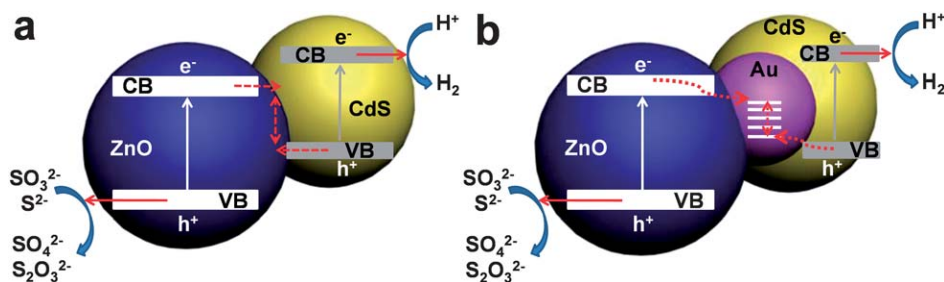


Obrázek 2.10: Jednotlivé typy heteropřechodů. Vlevo typ I, tzv. „straddling gap“ diskutovaný v textu i na obrázku 2.9; uprostřed typ II - „staggered gap“; napravo typ III bez zakázaného pásu, tzv. „broken gap“ [33].

Systém polovodičových heterostruktur se začíná využívat pro výrobu fotokatalyzátorů schopných účinně štěpit vodu na vodík a hydroxylový aniont. Probíhá zde odlišný mechanismus přenosu náboje než při použití systému jenom s jedním polovodičem. Příkladem takové heterostruktury je např. CdS/ZnO a jedná se o takzvané přímé Z-schéma¹⁵. Při ozáření takovéto heterostruktury fotony o dostatečné energii rekombinují fotoexcitované elektrony z vodivostního pásu jedné nanočástice (ZnO) na rozhraní obou částic s děrami z valenčního pásu jiné nanočástice (CdS). V tomto případě se mohou zachovat fotoexcitované elektrony ve vysokém vodivostním pásu CdS a díry v nižším valenčním pásu ZnO. Přímé Z-schéma umožňuje generovat fotoexcitované nositele náboje o vyšší energii, což je žádoucí při fotokatalýze z hlediska termodynamiky (obrázek 2.11 část a). Je velmi důležité podpořit přímé Z-schéma vytvořením příznivého rozhraní mezi částicemi. Dřívější studie prokázaly, že rozhraní, které obsahuje kovově polární povrch oxidu zinečnatého,

¹⁵Původem z fotosyntézy, kde popisuje transport elektronů mezi dvěma fotosystémy.

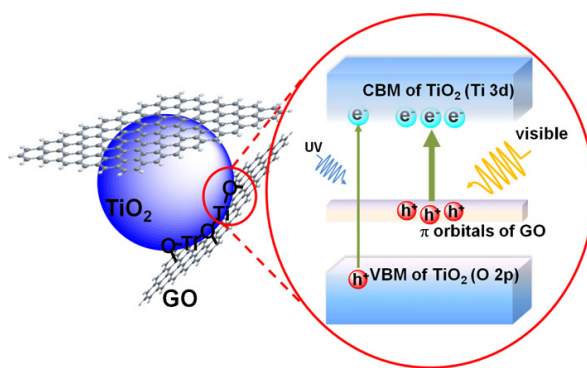
je příznivé pro zvýšení výkonnosti heterostrukтуры jako výsledek posílení přímého transferu elektronu v Z-schématu. Nanočástice zlata se mohou chovat jako mediátor ve vektorovém elektronovém přenosu mezi ZnO a CdS (obrázek 2.11 část b). Podobné výsledky byly zjištěny u heterostrukтуры CdS/TiO₂. Z experimentálních měření bylo zjištěno, že heterostruktura, která v sobě obsahovala mediátor pro přenos elektronu, např. zlato (Au) a grafen [7], měla pozitivní vliv na rozklad vody a byla tak zvýšena produkce vodíku [25, 35].



Obrázek 2.11: Schéma (a) přímého Z-schématu a procesu přenosu nositelů náboje v CdS/ZnO heterostruktuře a (b) vektorového Z-schématu a procesu přenosu náboje v CdS/Au/ZnO heterostruktuře [35].

Další z možností, jak zvýšit účinnost fotokatalýzy je delokalizovat excitovaný stav a potlačit tím okamžitou rekombinaci. K tomu se používá např. platina, ruthenium, nebo rhodium, avšak tyto kovy jsou velmi drahé. S použitím grafenu, respektive oxidovaného grafenu (GO) jako „sběrače“ elektronů je tento problém vyřešen. Grafen je vrstva atomů uhlíku spojených sp^2 vazbou a má obrovský specifický povrch $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. π vazby jsou tak silně delokalizované, že pohyblivost elektronů v materiálu dosahuje $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Grafen má velmi specifickou pásovou strukturu. Jeho valenční a vodivostní pás se tak tak dotýkají a vytvářejí polovodič s nulovým zakázaným pásem (viz pásový diagram na obrázku 2.3 v kapitole 2.1). Přidáním kyslíku (vznik oxidovaného grafenu GO) se vazby v grafenu naruší a vznikne nenulový zakázaný pás, jehož šířka se dá regulovat množstvím navázaného kyslíku. GO je kvůli dopování elektronegativnějším kyslíkem polovodič typu p. Při dalším dopování dusíkem lze získat i polovodič typu n. Oproti čistému grafenu je vrstva GO také hydrofilní a vykazuje značnou aktivitu při štěpení vody. Při spojení GO s oxidickým polovodičem (TiO₂, ZnO) se uhlík naváže přes kyslík na kov v polovodiči (Ti-O-C, Zn-O-C), což navíc mimo jiné výrazně rozšíří absorpční rozsah fotokatalyzátoru do viditelné oblasti světelného spektra (obrázek 2.12). Vrstvami GO se tedy dá účinně potlačit rekombinace a navíc ještě ovlivnit absorpční spektrum. Určitá nevýhoda GO může být v jeho značné absorpci viditelného světla (až 2,3% pro jedinou vrstvu) a snížení tak intenzity dopadajícího světla na druhý polovodič [7].

Z předchozích zkušeností můžeme říct, že část heterostrukтуры, která oxiduje vodu, by mohla být tvořena oxidy kovů s užším zakázaným pásem jako CdO (2,1 eV), Fe₂O₃ (2,1 eV), nebo WO₃ (2,6 eV). Výběr polovodičů pro druhou část, která vodu



Obrázek 2.12: Ti-O-C vazby formované interakcí pi elektronů v GO s atomy Ti na povrchu TiO_2 . Tyto vazby zmenšují šířku zakázaného pásu původního TiO_2 a dovolují tak absorbovat světlo delších vlnových délek [7].

redukuje, je složitější. Čisté oxidické polovodiče nepřipadají v úvahu, protože nesplňují požadované vlastnosti (kap. 2.3). Vhodným katalyzátorem by mohly být třeba polovodiče na bázi selenu CdSe (1,7 eV) a fosforu GaP (2,25 eV), nebo GaAs (1,4 eV), či křemík Si (1,1 eV). Dosáhnout záporného potenciálu vodivostního pásu vůči NHE můžeme také za pomoci příměsí např. bismutu, nebo india, které mohou snížit velikost zakázaného pásu původního čistého kovového oxidu. Dvou krokový fotoexcitační reakční systém, který napodobuje Z-schéma fotosyntézy, má vyšší účinnost než systém jednokrokový. Existuje spousta kombinací redoxních mediátorů s polovodiči. Lze studovat a zvyšovat účinnost reakcí v každé části zvlášť a až pak je propojit. Vzniklé plyny vodíku a kyslíku je možné v Z-schématu separovat pomocí jednoduchého membránového filtru, aby se zamezilo opětovnému spojení produktů na vodu. Nevýhodou dvou krokového systému je to, že je nutné použít 2x více fotonů k vyprodukování H_2 ve srovnání se systémem jednokrokovým. Jsou-li však absorbované vlnové délky pro oba polovodiče velmi rozdílné, není tato nevýhoda až tak moc vážná. Dále dvou krokového fotokatalytický systém je mnohem složitější než jednokrokový a jeho obnova může být obtížná [18, 25, 28, 35].

2.5 Výroba fotokatalytických materiálů

V předchozích kapitolách bylo naznačeno, jaké parametry musí splňovat fotokatalytický materiál. Tyto parametry lze dosáhnout nejenom spojením vhodných materiálů do kompozitů, ale taky jejich vlastní velikostí, tvarem a vzájemným uspořádáním. Výroba nanočástic je základním postupem jak získat nové vlastnosti daného materiálu. Při velmi malých rozměrech se čím dál více začínají projevovat povrchové jevy, které zásadním způsobem mění chování materiálu oproti jeho objemové variantě (bulk). Může se měnit jeho fyzikálně chemické adsorpční a reakční vlastnosti, mechanická odolnost, optické vlastnosti aj. Samotná příprava nanočástic není až tak složitá a minimálně metodou top-down lze desintegrovat většinu pevných anorganických materiálů až na velikosti v řádu nanometrů. Problém vy-

vstává v otázce stability takových nanočástic a jejich uchování po delší dobu, zvláště pak v podobě prášku. Rozdílné vlastnosti lze dosáhnout také specifickým vnitřním uspořádáním materiálu. Na vnější pohled se velikostně může jednat o větší částice, či aglomeráty. Pokud se však podíváme blíže, uvidíme složitou vnitřní strukturu, která materiálu dává jeho unikátní vlastnosti. Speciálním případem takového uspořádání je tenká vrstva. Nanesením tenké vrstvy vzniká napětí, které zásadním způsobem může změnit materiálové vlastnosti. Tenké vrstvy se používají i jako povlaky se zvýšenou mechanickou odolností v tzv. core-shell strukturách pro povlakování nanočástic, nebo v multivrstevných optických a elektronických systémech [8, 36].

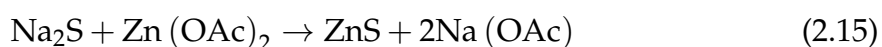
2.5.1 Výroba nanočástic

Obecně se za nanočástice považují jen ty částice, které nepřesahují velikost 100 nm v průměru. Oproti svým větším kolegům vykazují nové a unikátní fyzikální a chemické vlastnosti. Velikost 100 nm však není přesná hranice, při které částice o dané vlastnosti přichází. Velmi závisí na konkrétním materiálu a zajímavé věci se dějí i u materiálů větších jak 100 nm. Nanočástice lze připravit mnoha způsoby. Při výběru vhodné metody záleží na požadovaných vlastnostech výsledného produktu a na našem technickém zázemí, jímž disponujeme. V následujícím textu nastíním současné hlavní proudy, kterými se syntéza nanočástic ubírá. Existují dvě základní metody přípravy nanočástic. Destruktivní metoda top-down, kde nanočástice vznikají rozbíjením větších celků, a metoda bottom-up, která je přesným opakem - nanočástice se syntetizují nejčastěji v roztoku a nukleované zárodky pevné fáze dorůstají většinou difúzními mechanismy, nebo je limitním faktorem reakční kinetika [36].

Metoda top-down, jinak řečeno také fyzikální metoda přípravy nanočástic, je založena na desintegraci objemového (bulk) materiálu. To zahrnuje hlavně různorodé druhy mletí materiálu a specifitější ultrazvukové a water-jet mlýny založené na kavitační implozi. Klasické mlýny se skládají z nádoby a mlecích těles (obvykle koule různých poloměrů), které jsou z tvrdého materiálu, jako třeba achát, nebo karbid wolframu. Tato soustava je uvedena do pohybu různými způsoby: rotační pohyb bubnové nádoby u kulového mlýnu, kruhový kmitavý pohyb u vibračního mlýnu a dvojitý rotační pohyb u mlýnu planetárního. Mletý materiál je desintegrován jednotlivými srážkami mlecích těles mezi sebou a stěnami nádoby. Pokročilejší variantou je tzv. perlový mlýn, kde materiál prochází postupně mlecími oblastmi podle toho, jak je zrovna veliký. Výsledkem jsou tak částice mikronové až nanometrové velikosti a využívá se pro velmi jemné koloidní mletí. Trochu odlišně funguje tryskový mlýn. Vzduchovými tryskami je mlecí materiál uveden do kruhového pohybu a částice naráží jak do stěn nádoby, tak do ostatních, okolo poletujících částic mletého materiálu. Trysky vytvářejí v nádobě vír, ve kterém se odstředivou silou těžší částice separují ke stěnám nádoby a lehčí (už rozemleté na požadovanou velikost) jsou vtahovány do středu k výstupu z přístroje. Mlýny využívající kavitační imploze

dále rozšiřují možnosti desintegrace materiálu. Základem je vznik kavitačních bublin vlivem velkých změn rychlosti proudění kapaliny ať už na stěnách ultrazvukové nádoby nebo pomocí pulzního vodního paprsku ve water-jet mill. Ryze parní kavitační bubliny kolabují rychlou implozí na povrchu částic s tlakem rázu minimálně 5,7 Gpa, což má za následek další desintegraci materiálu [37].

Metoda bottom-up využívá chemických nebo fyzikálních cest k uspořádání malých jednotek do větších struktur. Tou nejjednodušší bottom-up metodou se zdají být chemické reakce (srážecí, redoxní, polymerizační), jejímiž produkty je většinou kapalná nanodisperze. V tomto příkladu srážecí reakce vzniká sraženina ZnS (rovnice 2.15), která je stabilizována surfaktantem cetyltrimethylammonium bromid (CTAB) [8, 37, 38].



Výroba nanočástic emulzní metodou je sofistikovanější a spočívá v dispergaci jedné kapalné složky, obsahující materiál potřebný pro vznik nanočástic, v druhé. Dispergace se dosahuje mechanickou prací při turbulentním míchání doplněnou dalšími procesy - například kavitací v ultrazvukovém poli. Kapalina disperzního podílu by měla být co nejméně rozpustná v disperzním prostředí, aby došlo k vytvoření oddělené fáze ve formě mikrokapek. Každá kapička představuje potenciální izolovaný prostor pro nukleaci a růst nové fáze budoucí nanočástice. Pro poslední z vybraných směrů syntézy nanočástic využíváme samotnou přírodu. Mikroorganismy a jejich snaha neutralizovat toxické látky ve svém okolí daly vzniknout poměrně nové metodě, která je z výše uvedených metod ekologicky nejméně závadná. V biosyntéze mikroorganismus posbírání žádané ionty kovů z okolí a poté je redukuje za přítomnosti vlastních enzymů na nanočástice, které vzniknou dle druhu mikroorganismu buď uvnitř, nebo na jeho povrchu [37, 39].

Je snaha vyrábět a distribuovat nanočástice ve formě prášku. Mnohé materiály ale velmi rychle agregují¹⁶. Pro zachování velikosti nanočástic je zapotřebí uskladnit je v kapalném médiu se stabilizátory, které vytváří mezi částicemi dostatečně velké odpuzivé síly a zamezují tak agregaci. Mezi nejčastěji používané patří kationaktivní tenzid hexadecyl-trimethyl- ammonium bromide (CTAB), dále je velmi často také používán sodium 1,4-bis(2-ethylhexoxy)-1,4-dioxobutane-2-sulfonate (AOT), anebo L-cystein [8].

¹⁶Termodynamicky výhodné spojení nanočástic do pevného, většího celku.

2.6 Aplikace fotokatalytických materiálů

Fotokatalyzátory se primárně používají pro rozklad organických a anorganických látek. Výhodou takového procesu je, že musíme fotokatalyzátoru dodat pouze světlo o určité energii, což dělá celý proces relativně jednoduchý a chemicky čistý (nevkládáme do reakce další látky, které bychom poté museli zase odstraňovat). Mezi látky rozložitelné fotokatalýzou patří např. oxidy dusíku (NO_x), oxidy síry (SO_x), oxid uhelnatý (CO), ozón (O_3), čpavek (NH_3), sirovodík (H_2S), chlorované uhlovodíky (např. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4), dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol, jednoduché uhlovodíky (např. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6), aromatické uhlovodíky (benzen, fenol, toluen, etylbenzen, o-xylen), pesticidy (Tradimefon, Primicarb, Asulam, Diazinon, atrazin) a také bakterie, viry, houby nebo částice mikroprachu. Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny. Fotokatalyzátory tak mají tak i samočistící schopnost, protože dané znečišťující látky se na nich neudrží. Konkrétní průmyslové aplikace principu fotokatalýzy se mohou lišit především druhem katalyzátoru. Nejčastěji je zatím používán nanokrystalický oxid titaničitý TiO_2 , který je aktivován měkkým UV-A zářením [2].

Prozatím se fotokatalytické materiály používají ve formě prášků pro cílenou degradaci polutantů v kapalinách a plynech, ve stavebním průmyslu jako přídavek do betonu a v průmyslu nátěrových hmot, kde mohou zastupovat i funkci barviva (titanová a zinková běloba, aj). Fotoaktivní nátěry a impregnace jsou vysoce lukrativní, protože se jednak neušpiní a zároveň mají pozitivní účinek na životní prostředí. To vše pouze pasivním příjmem světla. Mohou se aplikovat všude a testují se hlavně v tunelech, kde jsou vysoké koncentrace NO_x , na mostních konstrukcích a v nemocnicích, kde prostředí zároveň i částečně sterilizují. Tenké vrstvy fotokatalyzátoru na oknech fungují podobným způsobem jako nátěry a díky své malé tloušťce stále propustí dostatek světla. Takové okenní tabule se již začínají objevovat na moderních soběstačných budovách. Specifické využití fotokatalyzátorů je pro výrobu paliv, např. vodíku. V této reakci musí být efektivně odchyťvány kyslíkové radikály, aby se zabránilo zpětné reakci vodíku a kyslíku na vodu. Z oxidu uhličitého za přítomnosti vody a fotokatalyzátoru můžeme zase produkovat metan. Je tedy vidět, že fotokatalyzátory mají poměrně široké uplatnění. S vylepšováním jejich vlastností a snižováním ceny budou nakonec hrát významnou roli v celosvětovém průmyslu [2, 40].

3 Experimentální metody charakterizace fotokatalytických sorpčních nanostruktur

3.1 Měření specifického povrchu a porosity

Fotokatalytické reakce probíhají na povrchu fotokatalytického materiálu. Jednou z cest, jak tedy zvýšit účinnost fotokatalyzátoru, je zvětšit jeho povrch při zachování hmotnosti. Nejmenší povrch ze všech prostorových geometrických tvarů má koule a jedná se o tzv. vnější povrch. Materiály mohou ale také obsahovat lomy, póry a jiné nepravidelnosti, které mohou být viděny až pod mikroskopem. Plocha, kterou tyto struktury utváří, se nazývá vnitřní povrch materiálu a má nezanedbatelný vliv na fyzikálně chemické vlastnosti materiálu (permitivita, tvrdost, mechanická odolnost, reaktivita – např. fotokatalytická aktivita, korozivní odolnost aj). Dohromady tyto plochy dávají tzv. specifický povrch, který se obvykle uvádí v m^2 na jednotku hmotnosti, popřípadě objemu. Srovnáním velikostí vnějšího a vnitřního povrchu nám dá hrubou představu o pórovitosti materiálu [41].

Velikost specifického povrchu se nejlépe určuje pomocí fyzikální adsorpce plynů, kdy se měří množství adsorbovaného plynu v závislosti na jeho tlaku. Pracovní plyn se na povrch váže pouze slabými Van der Waalsovými silami, a nedochází tak ke kontaminaci vzorku. Tato metoda je poměrně rychlá a pracovní plyn lze poměrně snadno ze vzorku opět vyvázat. Pro analýzu specifického povrchu používáme v naší laboratoři přístroj založený na dynamické BET analýze. Pracovní plyn (suchý vzduch, dusík, argon) je průběžně adsorbován a desorbován a výpočet specifického povrchu je prováděn na základě tzv. BET izotermy. Dynamický proces značně snižuje dobu měření (výsledky jsou dostupné během 2 až 6 minut). Statická BET analýza trvá mnohem déle, nicméně její výsledky jsou přesnější. Teorie BET izotermy pracuje s vícevrstevnou adsorpcí a kombinuje teplotu, tlak a různé fyzikální parametry pracovního plynu. Ze nejznámějších izoterem se ještě používá čistě empirická Freundlichova izoterma a fyzikálně zjednodušená Langmuirova izoterma [41].

3.2 Mikroskopická analýza mikrostruktur a nanostruktur

Vynalezení mikroskopu výrazně prohloubilo vědecké poznání. Mohli jsme začít studovat struktury, které byly doposud lidskému zraku skryté, a ověřovat tak dříve položené hypotézy. Optický mikroskop postupně umožnil pohlédnout do mikrobiologického světa, sledovat objekty o velikosti stovek nanometrů. Optický mikroskop pracuje v oblasti viditelného světla a kvůli jeho vlnové délce je stále obtížnější zobrazovat menší objekty. Rozlišovací mez mikroskopu je přímo úměrná vlnové délce použitého záření. Pro zobrazení nanometrových struktur je nutné použít záření velmi krátkých vlnových délek. Elektrony se svou nenulovou klidovou hmot-

ností mají mnohem kratší vlnovou délku a manipulace s nimi je mnohem snazší než u fotonů stejných vlnových délek (zde bychom byli už v oblasti rentgenového a gamma záření). K zaostření elektronového paprsku se používají elektromagnetické čočky a elektronové mikroskopy trpí podobnými vadami jako ty optické (difrakce, chromatická vada, astigmatismus, apod) [42].

Elektronové mikroskopy se dělí na dva hlavní typy: skenovací a transmisní. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) se využívá ke zobrazení povrchu materiálu skrze měření intenzity zpětně odražených a sekundárních elektronů. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) vzorek „prosvěcuje“ a měří intenzitu prošlých elektronů. Kvůli tomu musí být vzorky pro TEM velmi tenké a zdrojové elektrony mají energii v řádu stovek keV oproti SEM, kde stačí desítky keV. Naprostou špičkou je transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením (HRTEM), jež počítá i s fází elektronové vlny, kterou přes interferenci promítne na detektor. Tato metoda umožňuje dosáhnout rozlišení setiny nanometru. Při takovém rozlišení lze přímo vidět jednotlivé atomy, a HRTEM se tak využívá pro analýzu krystalových struktur a mřížkových vad. Elektronové mikroskopy jsou složitá zařízení, u kterých musí být dbáno na konstrukční přesnost a přísné provozní podmínky. Tubus mikroskopu je vakuovaný a na přístroj se nesmí přenášet žádné vibrace. Čím vyšší požadujeme rozlišení, tím jsou tyto podmínky tvrdší [42].

3.3 XRD strukturní analýza

Metoda je založena na difrakci rentgenového záření (RTG) při průchodu vzorkem. RTG má natolik krátkou vlnovou délku, že dochází k jeho difrakci na samotných atomech v materiálu. Vzniklý interferenční obraz ukazuje strukturu tzv. reciprokého prostoru. Říká se mu také prostor Fourierův a odvozuje se pro průchod rovinné vlny reálným prostorem. Ideální krystal je nekonečně periodický s translačním vektorem \mathbf{R} a obsahuje soustavu ekvivalentních bodů, které jsou matematicky generovány dle rovnice 3.1, kde \mathbf{a}_i jsou báze vektory 3D prostoru jdoucí od referenčního bodu do třech nejbližších a m_i jsou celá čísla [43].

$$\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

Krystalová mříž, tak, jak si ji představujeme, je tvořena rovinami, které musí procházet onou soustavou ekvivalentních bodů - mřížových bodů (uzlů). Tyto roviny tedy musí splňovat relaci 3.2, ve které vektor \mathbf{r} musí končit na dané rovině a \mathbf{n} je normálový vektor oné roviny a řešení tvoří Bravaisovu mříž [43].

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = \|\mathbf{R}\| \quad (3.2)$$

Do takhle definovaného reálného prostoru vpustím rovinnou vlnu $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ a požaduji, aby její funkční hodnota byla také periodická v rámci periodicity krystalu (rov-

nice 3.3) s translačním vektorem \mathbf{R} . Z této podmínky vyplývá, že hodnota vlnové funkce musí být 1 při posunutí vektorem \mathbf{R} . \mathbf{k} vektory, které tuto rovnost splňují, budeme značit velké \mathbf{K} , utvářejí reciprokou mříž s translačním vektorem \mathbf{K} [43].

$$e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (3.3)$$

Difrakční obrazec u strukturní analýzy vzniká interferencí difragovaných vln. Pro konstruktivní interferenci musí být rozdíl fází dopadající a difragované vlny „nulový“, tzn. celistvý násobek vlnové délky. V reciprokém prostoru a rovinné vlně tedy celistvý násobek ($n \in \mathbb{Z}$) čísla 2π . To může být splněno pouze pro \mathbf{K} a \mathbf{R} ¹⁷ (rovnice 3.4). Tento výraz je mimochodem roven jedné. Konstruktivní interference nastává pouze na bodech Bravaisovy mříže a rozdíl vlnových vektorů dopadající a difragované vlny (\mathbf{k} a \mathbf{k}') navíc musí být zároveň translační vektor reciproké mříže \mathbf{K} [43].

$$\begin{aligned} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} &= e^{in2\pi} = 1 = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \\ \mathbf{k} - \mathbf{k}' &= \mathbf{K} \wedge \mathbf{r} = \mathbf{R} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Difrakční maxima rovinné rentgenové vlny jsou tedy úzce spojena s \mathbf{K} . Přepočet mezi ekvivalentními vektory reálného a reciprokého prostoru je poměrně jednoduchý (rovnice 3.5 první část). \mathbf{R} představuje translační vektory reálného prostoru a jeho absolutní hodnota tak definuje vzdálenost roviny od počátku. Nejnižší \mathbf{R} (případně \mathbf{K}) tudíž definuje i mezirovinné vzdálenosti a dojdeme ke vztahu (3.5) dole, kde d značí mezirovinnou vzdálenost krystalu v reálném prostoru [43].

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{2\pi}{\mathbf{K}} \\ \|\mathbf{R}\| &= d = \frac{2\pi}{\|\mathbf{K}\|} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Lehkou úpravou vztahů (3.5) a s poznatkem, že vlnový vektor $\|\mathbf{K}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$, dojdeme ke známější Braggově rovnici (3.6), která se používá pro většinu výpočtů v XRD strukturní analýze. λ představuje vlnovou délku použitého záření a α je úhel dopadu mezi RTG a vzorkem (neplést s rovinou dopadu) [43].

$$2d \sin \alpha = n\lambda ; n \in \mathbb{N} \quad (3.6)$$

Difrakční obrazec nám dává dobrou představu o vnitřním uspořádání materiálu. Čím více je přítomných krystalograficky ekvivalentních rovin, tím je intenzita RTG vyšší. Z výpočtu mezirovinných vzdáleností d můžeme poté určit, v jaké Bravaisově mříži daný materiál krystalizuje. Je patrné, že amorfnní materiály nebudou mít difrakční obrazec [43].

¹⁷Zde se vychází z definice bázevých vektorů reciprokého prostoru a jejich vztahu k bázevým vektorům reálného prostoru.

3.4 UV-VIS spektroskopie

Optické spektroskopické metody jsou založeny na interakci elektromagnetického záření se vzorkem. UV-VIS (ultra violet – visible) spektroskopie používá světlo vlnových délek přibližně od 200 do 800 nm, takže převážně viditelné spektrum. Každý materiál je charakteristický svou relativní permitivitou (dielektrickou konstantou ϵ_r), která udává, jak s ním bude světlo o dané vlnové délce interagovat. ϵ_r je funkcí vlnové délky a obsahuje reálnou a imaginární části, které jsou navzájem provázány Kramers-Kronigovými relacemi. Reálná část ϵ_r je zodpovědná za disperzi světla, zatímco imaginární určuje jeho absorpci v materiálu. S indexem lomu n je ϵ_r spojena vztahem $\epsilon_r = n^2$. Foton je absorbován, pokud nějaké části materiálu předal svou energii a hybnost. Energie fotonů z oblasti UV-VIS interagují s valenčním pásem, kde dochází k excitaci elektronů na vyšší, nezaplněné hladiny. Absorpce fotonů úzce souvisí také s elektrickými vlastnostmi materiálu, který vede střídavý elektrický proud odpovídající úhlové frekvenci absorbovaného záření. Dosazením imaginární ϵ_r do vlnové funkce (rovinné vlny) a vyjádřením intenzity $I(z)$ dojdeme ke vztahu (3.7), kterému se říká Beer-Lambertův zákon. Intenzita záření $I(z)$ exponenciálně klesá se vzdáleností z a $a = 2k_0 \Im \sqrt{\epsilon_r}$ je absorpční (extinkční, útlumový) koeficient. Setkat se můžeme i s pozměněnou verzí pro chemické aplikace (rovnice 3.8), kde se počítá s molárním absorpčním koeficientem ϵ_λ , koncentrací analytu c a tloušťkou měřené absorpční vrstvy z . Např. snížení intenzity záření na hodnotu $\frac{1}{e}$ je pro rutil (forma TiO_2) 110 nm při vlnové délce použitého světla 360 nm [44].

$$I(z) = I_0 e^{-2k_0 \Im \sqrt{\epsilon_r} z} = I_0 e^{-az} \quad (3.7)$$

$$I(z) = I_0 e^{-\epsilon_\lambda c z} \quad (3.8)$$

U samotného měření si ale musíme dát pozor, protože Beer-Lambertův zákon nezapočítává jevy na rozhraních prostředí a interferenční jevy v tenkých vrstvách. Je nutné tedy připravit měření tak, abychom tyto jevy mohli zanedbat. Obvykle se měří transmittance (T), absorbance (A), nebo reflektance (R) v závislosti na použité vlnové délce. Tyto veličiny mají mezi sebou vztahy, naznačené v rovnicích (3.9). Veškeré měření bývá prováděno jako poměr naměřené intenzity v transmisi (I_T), nebo v reflexi (I_R) vůči nějaké referenci s referenční změřenou intenzitou I_0 . UV-VIS se používá ke zjišťování absorpčních spekter, koncentrace analytu, pH roztoku a dá se použít i pro sledování dynamických změn těchto parametrů (kinetické procesy), jako třeba změny koncentrací látek v reakci [44].

$$\begin{aligned} T &= \frac{I_T}{I_0} \quad R = \frac{I_R}{I_0} \\ A &= -\log T \end{aligned} \quad (3.9)$$

3.5 Luminiscenční spektroskopie

Luminiscence je spontánní emise elektromagnetického záření, které nezapadá do typického záření černého tělesa¹⁸. Toto záření vzniká při přechodu elektronu ve valenčním pásu na nižší energetickou hladinu nebo při změnách vibračních a rotačních stavů molekul. Při přímém přechodu mezi povolenými energetickými stavy dojde k vyzařování fotonu často během nanosekund a jedná se o tzv. fluorescenci. Naopak elektron fosforeskujícího materiálu musí tunelovat přes „zakázané“ stavy a materiál dokáže svítit i několik desítek minut, jak se jednotlivé elektrony vrací do původní polohy. Pro vybuzení fluorescence, popř. fosforescence musíme použít energii stejnou nebo vyšší, než je energie excitačního přechodu. Pro tyto účely se používá světla kratších vlnových délek, chemická reakce, elektrický proud, teplo, jaderné záření, nebo tlak. Luminiscenční charakteristiky nacházejí využití při studiu fyzikálních vlastností pevných látek, ve fotochemii a biochemii a v polovodičovém průmyslu [45].

4 Fotokatalytická nanostruktura $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$

4.1 Příprava fotoaktivní nanostruktury $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$

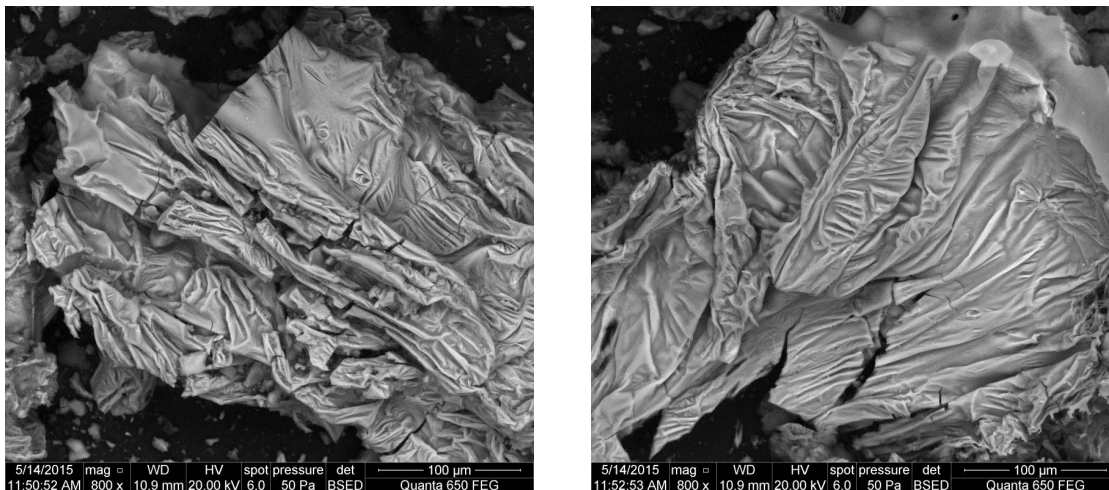
Postup výroby agregované nanostruktury $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ je následující:

1. Příprava roztoku sodného vodního skla v demineralizované vodě a následné zamrazení aerosolu z uvedeného roztoku.
2. Řízená vakuová sublimace molekul vody při teplotě -22°C za vzniku suchého prášku Na_4SiO_4 .
3. Velmi rychlá turbulentní dispergace tohoto prášku v přebytku zinečnatých iontů ve vodném roztoku octanu zinečnatého (saturace při 43 g na 100 ml, 20°C).
4. 4x sedimentace disperze za postupného výplachu přebytku octanu a podtlaková filtrace přes filtrační tkaninu.
5. Rychlé zamrazení aerosolu z uvedeného roztoku na teplotu -16°C , které zajistí konzervaci chaotického rozložení částic v původní kapalině.
6. Řízená vakuová sublimace molekul vody při teplotě -22°C za vzniku suchého prášku.

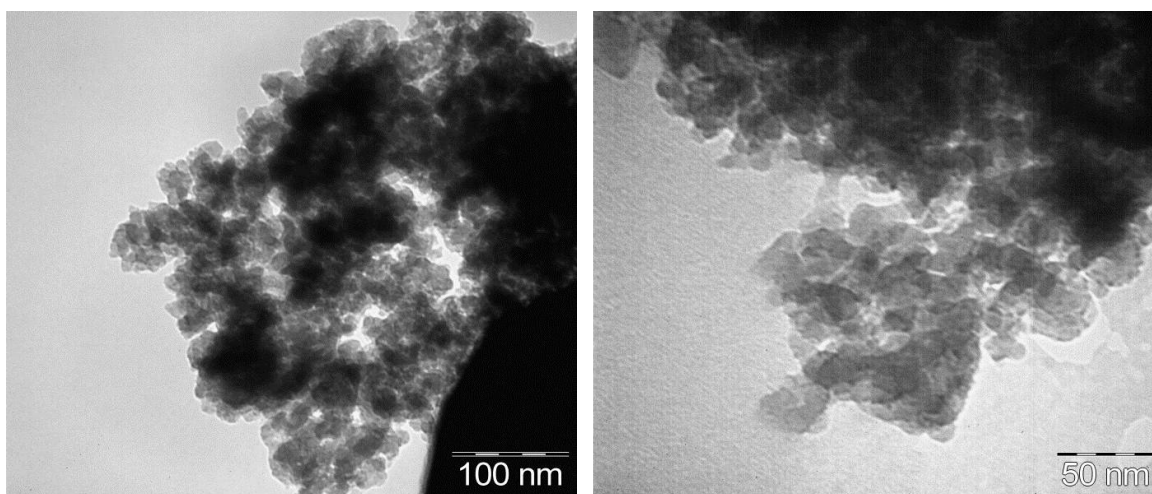
Při vakuové sublimaci se začíná formovat agregovaná nanostruktura $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ (příloha A.1). Jedná se o proces, kdy se roztok nejprve zmrazí a poté jej nízkým

¹⁸Tepelné záření s emisním rozdělením dle Planckova vyzařovacího zákona.

okolním tlakem dostaneme do oblasti fázového diagramu, kde probíhá pouze sublimace. Rozpouštědlo sublimuje a na misce zůstává pevný materiál $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ s charakteristickou amorfní a potrhanou strukturou (obrázky 4.1 a 4.2 z mikroskopu). Prvková analýza (příloha A.2) potvrzuje, že materiál obsahuje zinek, kyslík a křemík.



Obrázek 4.1: Zobrazení morfologie výsledného materiálu $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ po vakuové sublimaci skenovacím elektronovým mikroskopem (FE-SEM).



Obrázek 4.2: Zobrazení struktury výsledného materiálu $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ po vakuové sublimaci transmisním elektronovým mikroskopem (TEM).

4.2 Experimentální materiálové charakteristiky agregované nanostruktury ZnO (SiO₂) ZnO

Specifický povrch

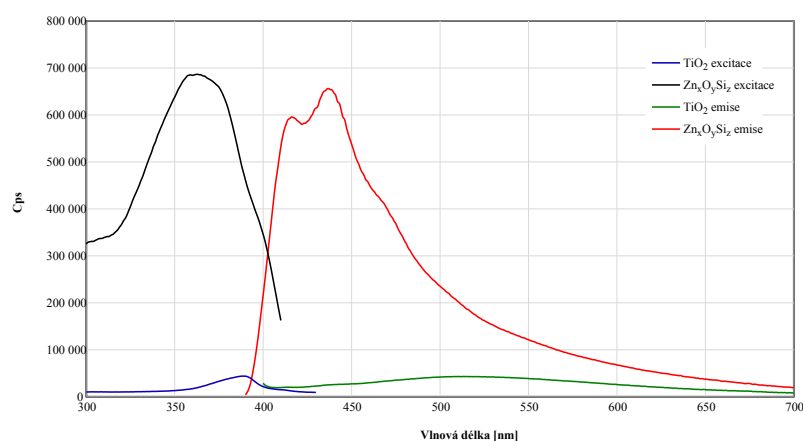
Ke změření specifického povrchu byl použit přístroj Dynamic BET (Horiba Q-surf). Specifický povrch nanostruktury ZnO (SiO₂) ZnO je SSA = 267 m²/g.

XRD strukturní analýza

I když z idealizované krystalové struktury odpovídající možným chemickým vazbám (obrázek A.1) se zdá, že materiál má charakteristické roviny a směry, rentgenový záznam z difraktometru Rigaku Ultima IV neukázal žádné významné interferenční maxima a spektrum se podařilo nafitovat až pro velikost krystalinitu 1 nm (příloha A.3). Jedná se tedy o amorfní materiál.

Luminiscenční vlastnosti

Fluorescenční charakteristika byla měřena spektrofotometrem Edinburgh Instruments FLS980 Spectral, který měří luminiscenční spektra v UV až blízké infračervené (NIR) oblasti s citlivostí na jeden foton. Změří také dobu života excitovaného stavu a to od milisekund do několika hodin [45]. Z naměřených spekter (obrázek 4.3) vidíme, že je připravený materiál o mnoho více fotoluminiscenční, než běžné TiO₂ (standard Evonik P25). Tak vysoká absorpce záření generuje velké množství nosičů náboje, které se mohou účastnit fotokatalytického mechanismu.



Obrázek 4.3: Excitační a emisní spektra TiO₂ (standard evan.) a ZnO (SiO₂) ZnO.

5 Experimentální výsledky měření fotokatalytické sorpční účinnosti

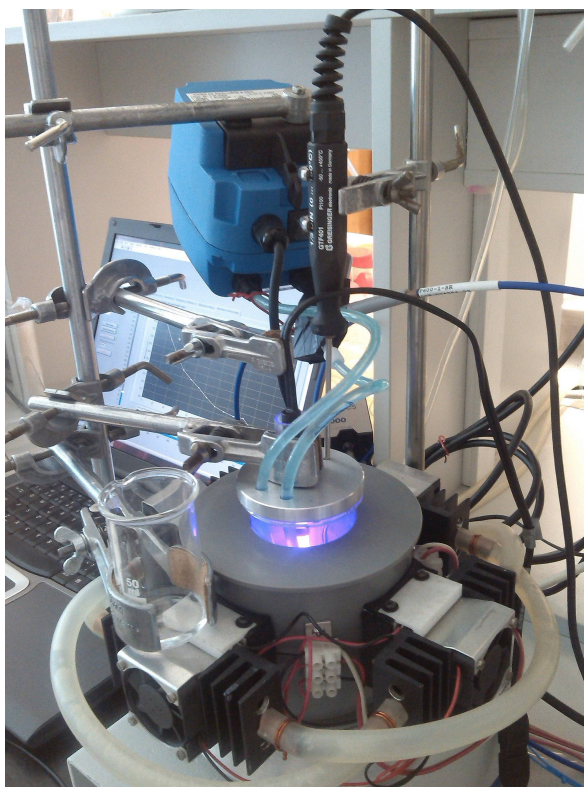
5.1 Experimentální reaktor pro degradaci látek v kapalném prostředí

Nejoblíbenějším nástrojem používaným pro porovnávání aktivit různých typů fotokatalyzátorů je heterogenní fotokatalytická oxidace organických barviv ve vodném prostředí za přítomnosti UV-A záření. Pokles koncentrace barviva je možné posoudit snadno spektrálně, navíc organické barviva vykazují relativně vysoké fotoabsorpční (extinkční) koeficienty, a proto lze určovat barevné změny v roztoku i při velmi nízkých koncentracích. Při vyhodnocování výsledků měření je však nutné vzít v potaz pár skutečností, které neoddělitelně experiment provázejí a ovlivňují jeho průběh [46]:

- Barviva výrazně absorbují světlo ve viditelné části spektra. Fotochemická degradace barviva může nastat i bez zásahu fotokatalyzátoru. Obvykle se provádí tzv. slepý test (osvětlení bez fotokatalyzátoru). Je ale stále potřeba mít na paměti, že barvivo svou absorpcí může pomáhat fotokatalyzátoru při zisku fotonů (fotosenzitivizující jev).
- Meziprodukty při fotodegradaci barviva mají různou a nezanedbatelnou fotoabsorpci. Degradací mechanismus se může značně lišit právě podle typu použitého fotokatalyzátoru.
- Roztok barviva vždy absorbuje část světla, aniž by muselo nutně docházet k jeho fotolýze. Na povrch fotokatalyzátoru pak dopadá světlo o nižší intenzitě.
- V místě fotokatalytické reakce na povrchu katalyzátoru dochází ke generaci různě aktivních forem (tabulka 2.2). Všechny tyto formy mají tendenci difundovat vnitřní strukturou katalyzátoru až do okamžiku svého zániku, nebo účasti v chemické reakci. Jejich relativně krátká doba života znemožňuje objektivní posouzení, která z forem vzniká a uplatňuje se v signifikantní míře v případě konkrétního fotokatalyzátoru.
- Z hlediska šíření světla je nutné vzít v potaz vlnovou délku odpovídající fotonu o energii zakázaného pásu a šířky pórů fotokatalyticky aktivní hmoty. Navíc fotonový tok není nikdy ideálně kolmý k povrchu katalyzátoru a úloha odrazu a rozptylu světla by se neměla přeceňovat. Struktura materiálu nemusí umožňovat efektivní průnik světelného paprsku do vnitřní struktury katalyzátoru.

- Při měření se na absorpci záření podílí nejen barvivo, ale i částice fotokatalyzátoru (zde hraje roli i rozptyl světla na částicích). Absorpce určité koncentrace barviva a fotokatalyzátoru na dané vlnové délce nemusí být čistě aditivní.

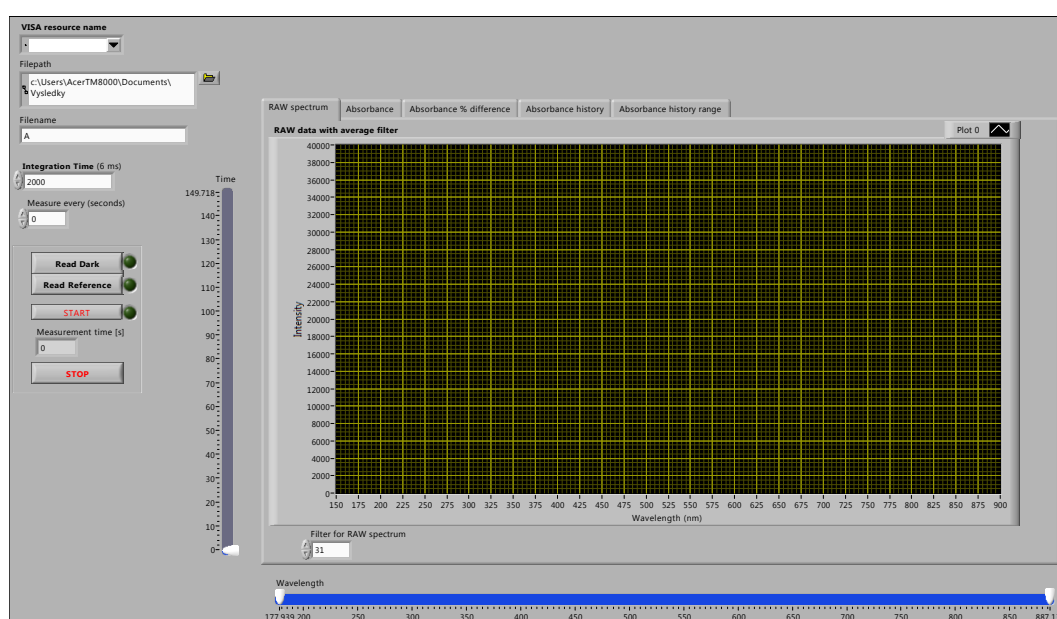
Objektivně tedy nelze srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalném prostředí a z výsledků měření nemůžeme dělat obecné závěry. Můžeme pouze říct, že fotokatalyzátor A z připravené série je aktivnější než fotokatalyzátor B. Všechny výše zmíněné efekty nemůžeme zcela eliminovat, můžeme je však alespoň dostatečně potlačit. Absorpce barviva by měla zasahovat co nejméně do absorpční hrany fotokatalyzátoru. Také použitím úzkospektrálních zdrojů umožníme fotokatalyzátoru výrazněji se podílet na fotodegradaci [46].



Obrázek 5.1: Fotokatalytický reaktor pro degradaci látek v kapalném prostředí. Nahoře je čerpadlo, které prohání suspenzi mezi reaktorem a měřící celou, do které vedou optické kabely. Vnitřek samotného reaktoru je osvětlen UV lampou s intenzitním maximem v 365 nm. Suspenze je neustále míchána magnetickým míchátkem a teplota je kontrolována teploměrem a regulována peltierovými články v chladicí komoře vlastní výroby. Měření absorbance obstarává Ocean Optics USB-DT a Spektrometr 4000 v kombinaci se software LabView.

Fotokatalytické experimenty běžně probíhají odděleně od samotného měření fotodegradace. V zatemněné nádobě se nechá při svitu spektrální lampy fotodegradovat roztok nějakého vhodného barviva (momentálně se nejvíce používá methylenová modř). V určitých časových intervalech se odebírá vzorek do kyvety a změří se jeho absorbance. Tento postup je pro interpretaci výsledků měření dostačující, vyžaduje však určitou rychlost provedení a experimentátorovu zručnost. Důležitou roli hraje hlavně čas přenosu vzorku z reaktoru do UV-VIS přístroje, kde vše by mělo

probíhat při naprosté tmě, aby se zabránilo další fotodegradaci. Náš systém spojuje fotokatalytický reaktor přímo s UV-VIS analyzátozem pro okamžité měření fotokatalytické degradace (nebo případně jakékoliv jiné reakce) v reálném čase. Skládá se ze stíněné reakční komory, která je chlazená peltierovými články, kvůli tepelnému vyzařování lampy. Lampa má vyzařovací maximum na vlnové délce 365 nm a její naměřené vyzařovací spektrum je v příloze A.5. Z kádinky vedou polyethylenové hadičky, které dopravují kapalinu do měřicí komory a zpět. Délka této cesty by měla být co nejkratší a celý oběh kapaliny zabere méně než 10 vteřin. V měřicí cele proudí kapalina skrze komoru, kterou prochází paprsek z USB-DT lampy (její spektrum je v příloze A.7) přes 600 μm optická vlákna do Ocean Optics 4000 Spektrometru. Naměřená spektra se zobrazují a vyhodnocují ve spektrometrickém programu, který byl vytvořen v LabView v rámci této diplomové práce.



Obrázek 5.2: GUI měřicího programu. Nejdříve se měří „tmavé“ spektrum, poté reference a následně samotná fotodegradace. Je možné si zvolit cestu k souboru s naměřenými daty a jak často se má měření opakovat.

Data ze spektrometru jsou ukládána a vyhodnocována v LabView. Bylo využito základních dostupných driverů pro Ocean Optics 4000 a následná měřicí a vyhodnocovací nádstavba byla doprogramována (screenshot z programu je vidět na obrázku 5.2). Pro měření absorbance je nutné pro každou vlnovou délku z rozsahu zaznamenat 3 fundamentální spektra: tmavé (dark spectrum D_λ ¹⁹), referenční (R_λ ²⁰) a aktuální měřené spektrum (S_λ ²¹). Z těch se poté vypočítá absorbance dle rovnice (5.1). Tyto 3 fundamentální spektra se společně s rozsahem měřených vlnových délek a časem jednotlivých měření ukládají do předem zvolených souborů a

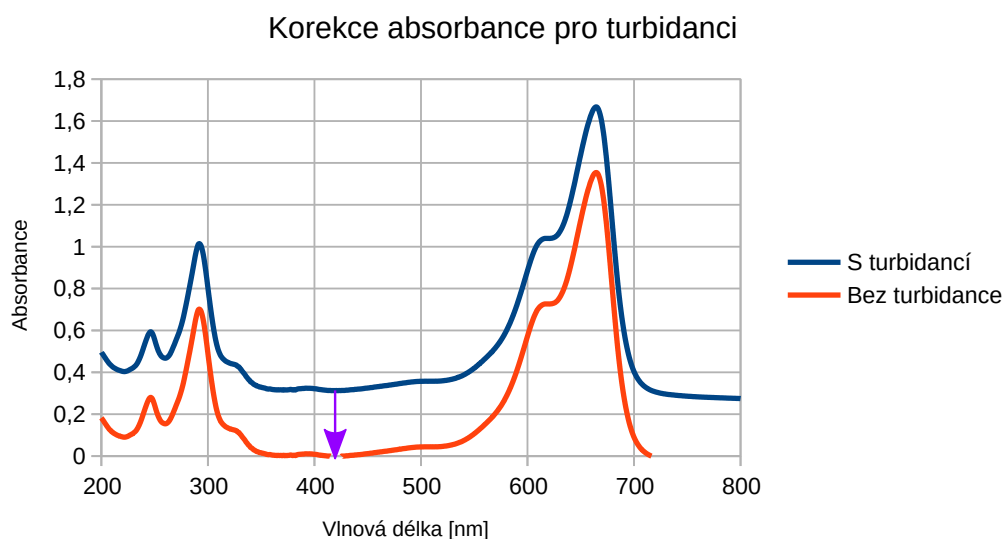
¹⁹Dark spektrum podchycuje tepelnou excitaci náboje na polovodiči ve spektrometru, která se poté odčítá. Měření probíhá při zavřené cloně, kdy do detektoru nedopadá žádné světlo.

²⁰Optická měření jsou obvykle vztahována jako poměr k nějakému referenčnímu spektru. Při našem měření sloužila jako reference demí voda.

²¹Zde se už přímo měří prošlé světelné spektrum vzorkem.

dají se kdykoliv znovu načíst pro dodatečnou analýzu. Obrovská výhoda takového řešení je, že se spektra ukládají tak, „jak jsou“, bez jakéhokoliv post-processingu. To dává možnost se k nim kdykoliv znovu vrátit a ověřit si případné skutečnosti, které třeba předtím v té chvíli nebyly zřejmé. I když měřicí program nabízí různé možnosti, program pro pozdější analýzu naměřených dat (příloha A.4) je trochu odlišný od toho pro měření. Z hlediska výpočetní náročnosti není vhodné provádět data processing při měření, protože výpočetně zaneprázdněný procesor prodlužuje měřicí cykly. Uživatelsky je možné takto uložená spektra vyhladit přes klouzavý průměr, zvolit si konkrétní čas měření a specifický rozsah vlnových délek. Pro vizualizaci fotodegradace je poté vhodné využít zobrazení časové změny absorbance na konkrétní vlnové délce, nebo jako integrál přes zvolený rozsah vlnových délek. Tyto zobrazení je možné relativizovat k původní hodnotě absorbance, která je 100% v daném měření, a sledovat tak přímo procentuální pokles absorbance. Data z těchto grafů lze následně exportovat do textového souboru nebo libovolného tabulkového procesoru pro další zpracování. Programy jsou modulární a případnou chybějící funkcionalitu lze doprogramovat dle libosti.

$$A_{\lambda} = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \quad (5.1)$$



Obrázek 5.3: Turbidance a její korekce. Naměřené absorpční spektrum (modrá) můžeme odečtením turbidance upravit na aktuální absorpční spektrum čisté MB.

Kapalina, proudící měřicím tělesem, bude obsahovat jak methylenovou modř (dále MB), tak i částice fotokatalyzátoru. Částice samy o sobě přispívají k absorbanci tím, že měřicí paprsek samy pohlcují a rozptylují. Pro stanovení účinnosti fotodegradace MB měříme absorbanci především v oblasti absorpčního maxima MB a to od 580 do 680 nm (viz. obrázek A.6 pro ilustraci). Na tomto rozsahu počítáme integrál (sumu absorbance přes dané vlnové délky). Absorpční maximum MB je poté kolem

hodnoty 660 nm. Měřené fotokatalyzátory absorbují světlo až v UV oblasti, která je tedy daleko od oblasti měřené pro fotodegradaci MB. Rozptyl světla se však projevuje v celé spektrální oblasti a přispívá (ideálně aditivně) do celkové absorbance. Rovnice (3.8) je tak obohacena o členy τ a c_p , které charakterizují tzv. turbidanci (rovnice 5.2). Vzhledem k tomu, že částice rozptylují světlo ideálně v celém spektru, v čisté MB je prakticky nulová absorpce záření v oblasti 420-440 nm a použitá USB-DT lampa v této oblasti také vyzařuje, je možné turbidancní zvýšení absorbance detekovat právě v této oblasti. Naměřená hodnota absorbance mezi 420-440 nm je tedy absolutní absorpční hodnotou turbidance a je možné ji od celého spektra odečíst a získat tak absorpční spektrum čisté MB (viz obrázek 5.3).

$$I(z) = I_0 e^{-(\epsilon_\lambda c + \tau c_p)z} \quad (5.2)$$

5.2 Heterogenní fotokatalytická degradace methylenové modři

Methylenová modř - dále taky značena jako MB ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, konfigurační vzorec v příloze A.8) se s oblibou používá jako indikátor v heterogenních fotokatalytických reakcích. Její nevýhoda je, že vše rychle zašpiní a není lehké ji pořádně umýt. Maximální naměřené absorpční spektrum MB je v oblasti přibližně od 550 do 690 nm (příloha A.6). Druhé absorpční maximum výrazně zasahuje do UV oblasti pod přibližně 300 nanometry (příloha A.6). Použitá lampa s maximem v 365 nm (příloha A.5) tak pouze lehce zasahuje do absorpčního spektra MB. USB-DT lampa (příloha A.7) však toto absorpční spektrum zasahuje v plném rozsahu, zvláště pak v absorpčním maximu kolem 660 nm, kolem kterého se nachází i vyzařovací maximum USB-DT lampy. Měřili jsme fotodegradaci čisté methylenové modře (pouze osvit bez katalyzátoru), referenční fotokatalyzátor TiO_2 evan. a nakonec naši strukturu $ZnO(SiO_2)ZnO$.

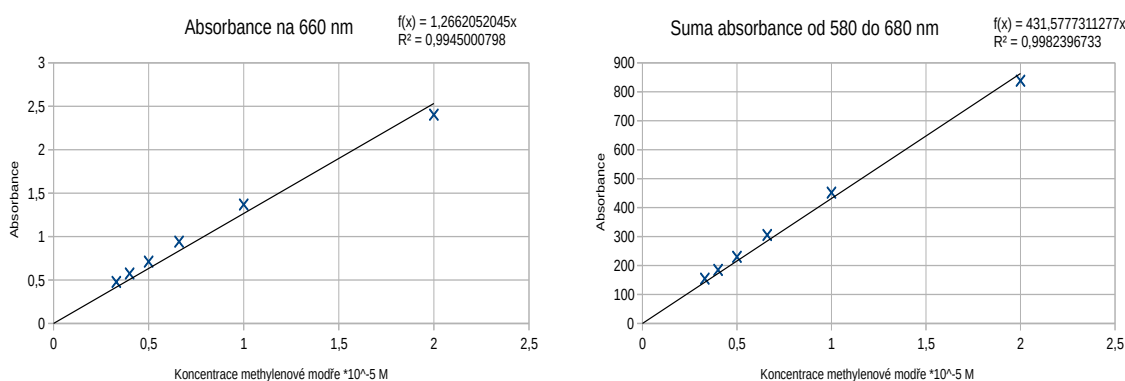
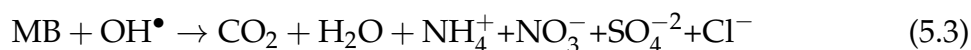
Podmínky měření jsou následující, pokud nebude uvedeno jinak:

- Použité množství MB je 100 ml. Její počáteční koncentrace je $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.
- Množství fotokatalyzátoru je 0,00375 g. To se 100 ml MB představuje koncentraci 0,0375 g/l. Takové množství bylo stanoveno z důvodu veliké turbidance TiO_2 při vyšších koncentracích (viz. příloha A.10).
- Po smíchání fotokatalyzátoru a MB do 150 ml kádinky byl vzorek homogenizován v ultrazvuku a mícháním po dobu 10 minut. Čas případné adsorpce MB na fotokatalyzátor je tedy 10 minut.
- Použitá lampa pro fotokatalýzu má maximum vyzařování v 365 nm (příloha A.5).
- Po každém měření byla aparatura propláchnuta destilovanou vodou, kyselinou sírovou a opět destilovanou vodou. Před měřením jsme aparaturu opět znovu propláchli destilovanou vodou.

- Absorpční spektra byla vypočtena dle rovnice (5.1), zkorigována odečtením turbidance (viz. obrázek 5.3) a konečné absorpční spektrum bylo vyhlazeno klouzavým průměrem vždy v intervalech po 5 nm.
- Jako charakteristické vlnové délky byly zvoleny maximum v 660 nm a integrál (suma) přes vlnové délky od 580 do 680 nm, který má vyšší vypovídací hodnotu, protože je méně náchylný vůči fluktuacím v měření. Pro porovnání byly vypočteny relativní zastoupení MB ve vzorku vůči prvnímu měření, které tak vyjadřuje vždy 100% koncentraci MB.

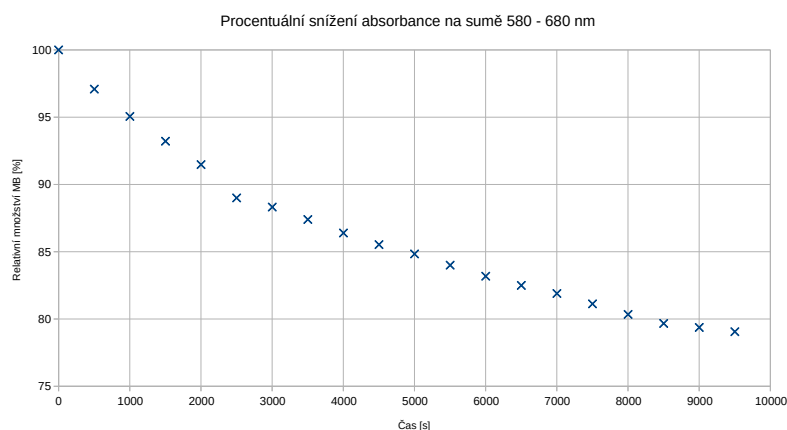
Methylenová modř

Při osvitu se na fotokatalyzátoru začnou vytvářet z vody volné radikály, které degradují MB následovně dle rovnice (5.3) na jednodušší sloučeniny [47].



Obrázek 5.4: Koncentrační kalibrace MB. Vlevo pro 660 nm a vpravo pro integrál (sumu) od 580 po 680 nm.

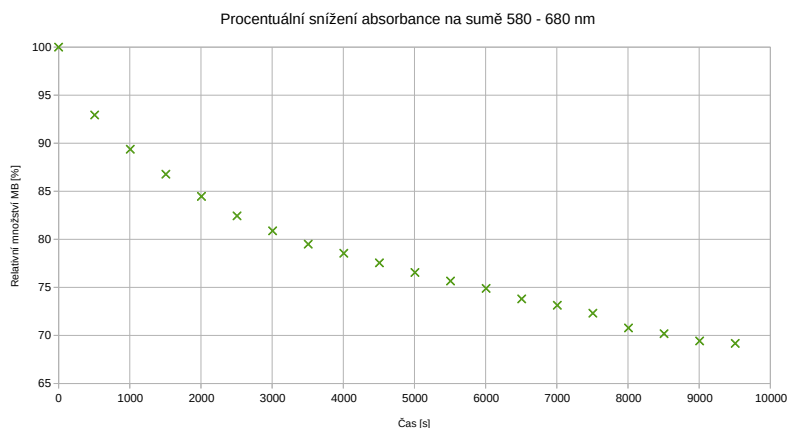
Nejdříve byla naměřena kalibrační křivka MB (obrázek 5.4), pro stanovení její přibližné koncentrace a vyjádření tak případného účinku heterogenní fotodegradace. V příloze (A.6) si můžeme poté prohlédnout jednotlivé naměřené absorpční spektra MB pro různé koncentrace. Jako slepý test byla změřena degradace čisté MB 365 nm lampou (obrázek 5.5). V čase jedné hodiny se koncentrace MB snížila přibližně o 13%.



Obrázek 5.5: Fotodegradace MB bez fotokatalyzátoru, pouze 365 nm lampa.

TiO₂ evan.

Fotokatalyzátor TiO₂ si počáteční 10 minutovou adsorpcí ukousnul přibližně 10% z koncentrace MB a začíná tak na absorbanci 755 (příloha A.9). Procentuální pokles koncentrace MB (obrázek 5.6) ukazuje, že s TiO₂ byla MB degradována v čase jedné hodiny o 21%. Následně se rychlost degradace snižuje. Na začátku nejspíše ještě docházelo k adsorpci MB. Turbidanční spektra pro různé koncentrace TiO₂ jsou v příloze (A.10). Je vidět, že TiO₂ opravdu silně rozptyluje světlo.

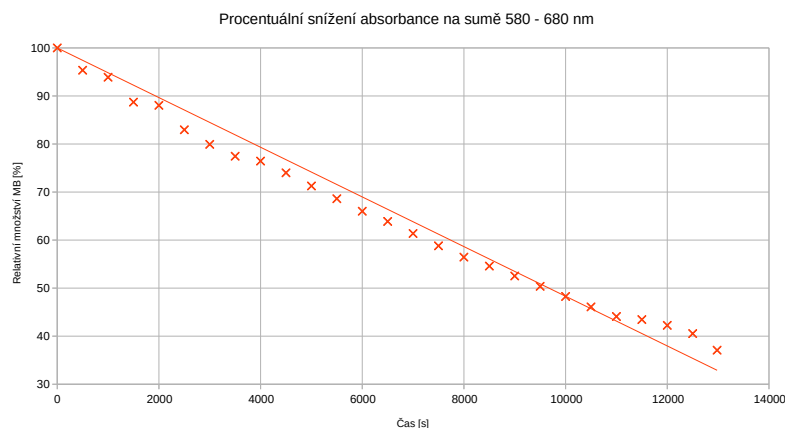


Obrázek 5.6: Relativní pokles koncentrace MB v čase pro fotokatalyzátor TiO₂ evan.

ZnO(SiO₂)ZnO

Fotokatalyzátor ZnO(SiO₂)ZnO počáteční adsorpci dle křivky už neměl, nicméně adsorboval trochu více MB, než TiO₂ a začíná tak na absorbanci 715 (příloha A.12). Procentuální pokles koncentrace MB (obrázek 5.7) ukazuje, že s ZnO(SiO₂)ZnO byla MB degradována o 30% za přibližně 5900 s. Pro ilustraci a k porovnání s kalibrací MB na 660 nm je v příloze (A.13) přiložena ještě absorbance pro vlnovou délku 660 nm. Turbidanční spektrum pro nejvyšší koncentraci ZnO(SiO₂)ZnO je v příloze

(A.11). Je vidět, že $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ i při vysoké koncentraci 0,015 g/l světlo prakticky nerozptyluje a je téměř transparentní ve viditelné oblasti. Výsledek fotodegradace je možné vidět na fotografiích v obrázku (5.8), kde na konci měření koncentrace MB klesla pod 40%.



Obrázek 5.7: Relativní pokles koncentrace MB v čase pro fotokatalyzátor $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$.

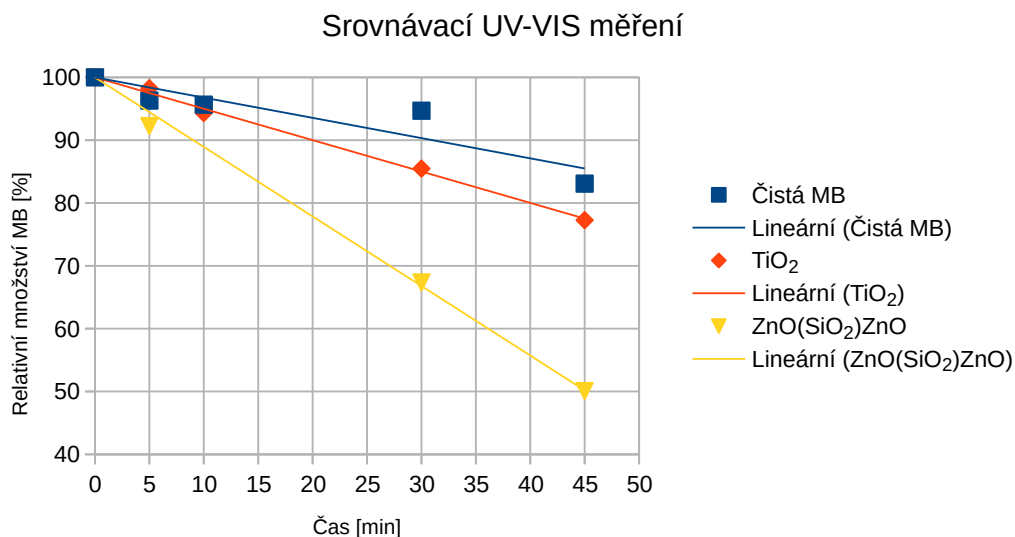


Obrázek 5.8: Vizuální srovnání fotodegradace methylenové modři. Vlevo v plné koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l a vpravo po více než 3 hodinové degradaci fotokatalyzátorem $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ s méně než poloviční koncentrací.

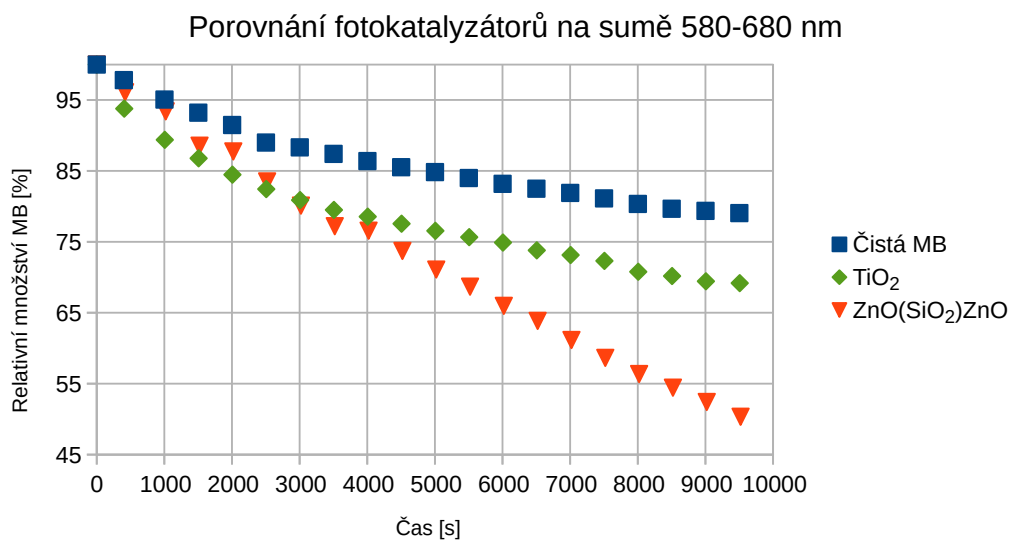
Shrnutí a srovnání

V této části shrneme naměřené výsledky do hromadných grafů. V první řadě bych rád zmínil měření, které bylo provedeno na jiném přístroji, na UV-VIS katedry chemie (obrázek 5.9). Měření bylo provedeno pro koncentrace fotokatalyzátorů 0,015 g/l. Počáteční adsorpce byla 30 minut. Nanostruktura $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ je výrazně fotoaktivnější, než TiO_2 . Druhý obrázek (5.10) už ukazuje výsledky naměřené průtokovým spektrometrem, kde jsou koncentrace fotokatalyzátorů 4x nižší (0,00375 g/l). Na začátku měření vypadá, že je TiO_2 fotoaktivnější, ale pokračující trend to nepotvrzuje. Nejspíše zde tedy probíhala ještě nějaká adsorpce. V čase 3000 s vedení přebírá $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ a měření končí v 9500 sekundách s rozdílem přibližně 18%

ve prospěch $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$. V grafech jsou vyneseny i body degradace samotné MB vlivem záření z UVP lampy (čistá MB).



Obrázek 5.9: Výsledky z měření na jiném přístroji UV-VIS. Zde je koncentrace fotokatalyzátorů $c=0,015$ g/l a čas adsorpce 30 minut.



Obrázek 5.10: Relativní koncentrace MB - srovnání jednotlivých měření. Z počátku křivka TiO_2 klesá rychleji, může to být způsobeno ještě dodatečnou adsorpcí MB. Koncentrace fotokatalyzátorů je $c=0,00375$ g/l a čas adsorpce 10 minut.

5.3 Odolnost materiálu vůči fotokorozi

2g prášku $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ bylo smícháno s 200 ml demi. vody a ozařováno po dobu 5 hodin v ultrazvukové vaničce. Poté byl proveden následující postup (rychlost odstředění 4500 rpm):

1. 200 ml+2 g —1.odstředění po dobu 1.5h—> Horní část(1): 100 ml a dolní část(1): 100ml.
2. Horní část(1): zředěna na 200 ml —2.odstředění po dobu 1.5h—> Horní část(2): 100 ml a dolní část(2): 100ml.
3. Dolní část(1): zředěna na 200 ml —2.odstředění po dobu 1.5h—> Horní část(3): 100 ml a dolní část(3): 100ml.
4. Spojení horních částí (2) a (3) = 200 ml.

To stejné bylo provedeno v případě vzorku, který nebyl ozařován. Zjištěné množství Zn na atomové emisní spektroskopii (AES) v ozařovaném roztoku bylo 0,876 mg/l. U neozařovaného vzorku to bylo o řád méně, a to 0,084 mg/l. Ve 200 ml se jedná o 0,219 mg zinku pro ozařovaný vzorek a 0,021 mg zinku pro neozařovaný vzorek. Podle EDAX analýzy materiálu (příloha A.2) je hmotnostní zlomek zinku u takové struktury 32,88%, což ze 2 g dělá 0,66 g. Podíl uvolněného zinku v ozařovaném vzorku ku původní hmotnosti je cca 0,13 % a v neozařovaném je 0,013 %. K určité fotokorozi tedy dochází (porovnání s neozařovaným vzorkem), jedná se však o stále mizivé procento (po spočítání rozdílu mezi ozařovaným a neozařovaným fotokorodovalo zaokrouhleně 0,13 % zinku). Nicméně DLS analýzou byla zjištěna přítomnost nanočástic $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$. Množství změřeného zinku AES metodou je tím tedy ovlivněno a skutečná velikost fotokoroze je menší. Pro přesnější zjištění obsahu rozpuštěných zinečnatých iontů v roztoku se chystáme použít polarograf.

6 Diskuse a závěr

Vyrobili jsme materiál na bázi ZnO a SiO₂, kde je fotokatalyticky aktivní oxid zinečnatý začleněn do nanostruktury SiO₂ a relativně je tak chráněn před vnějšími vlivy a hlavně před intenzivní fotokorozí. Optická transparentnost SiO₂ ve viditelné a UV oblasti dovoluje světlu dosáhnout až fotoaktivního ZnO a excitovat tak nosiče náboje, které se podílí na fotokatalytické reakci. Účinnosti fotokatalytické reakce pomáhá také vysoký specifický povrch materiálu.

Při srovnání s TiO₂ evan. je struktura ZnO(SiO₂)ZnO přibližně 1,5 krát fotoaktivnější v daných podmínkách měření. Fotoaktivitu ZnO(SiO₂)ZnO můžeme ještě zlepšit modifikací výrobního postupu, kdy bychom mohli při použití litného vodního skla dostat do SiO₂ struktury více zinku a zvýšit tak podíl fotoaktivní části. Taktéž přidáním grafenové vrstvy do struktury můžeme delokalizovat vzniklý excitační stav, prodloužit tak dobu jeho života a zvýšit pravděpodobnost provedení redoxních reakcí.

Průtočný fotoreaktor se za celou dobu používání znečistil methylenovou modří a čištění celého systému je komplikované. I když má methylenová modř příznivé absorpční spektra pro měření fotodegradace, tak manipulace s ní není jednoduchá a prodlužuje tak celkovou dobu experimentu. Budeme hledat vhodnější náhradu methylenové modře, jako indikátoru fotodegradace.

Další výzkum přípravy a vylepšování vlastností fotokatalyzátoru bude pokračovat. Materiál ZnO(SiO₂)ZnO, jakožto transparentní fotokatalyzátor ve viditelné oblasti světla, najde využití v barvách a ochranných lacích, jako tenká vrstva fotokatalyzátoru na oknech nebo jako účinný fotokatalyzátor pro degradaci polutantů v průmyslu i v životním prostředí. Jeho relativně nízká výrobní cena jej také předurčuje k masové výrobě a použití.

Reference

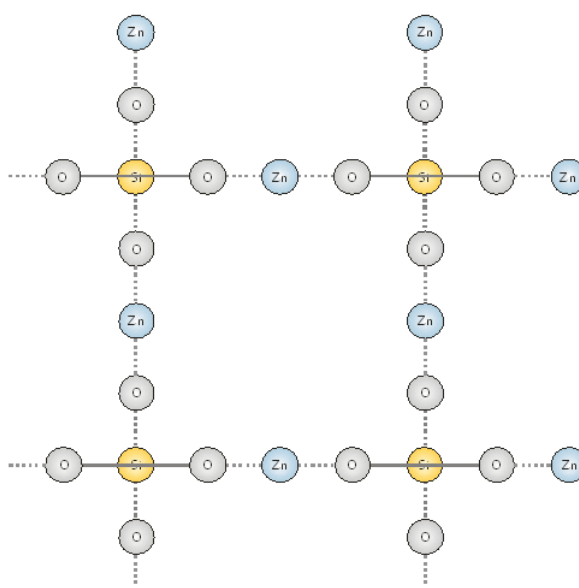
- [1] Aktivní uhlí - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Aktivní_uhlí.
- [2] N. Serpone, E. Pelizzeti. *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [3] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., eighth edition, 2005.
- [4] Simple periodic table with the electronic band structure of each element. bandstructure.jp [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://www.bandstructure.jp/Table/simptab.html>.
- [5] QuantumEspresso(open). bandstructure.jp [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: [http://flex.phys.tohoku.ac.jp/english/pukiwiki-e/index.php?QuantumEspresso\(Open\)](http://flex.phys.tohoku.ac.jp/english/pukiwiki-e/index.php?QuantumEspresso(Open)).
- [6] Anderson Janotti, Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, (72):29, October 2009.
- [7] Te-Fu Yeh, Jaroslav Cihlář, Chih-Yung Chang, Ching Cheng and Hsisheng Teng. Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Materials Today*, 16(3), March 2013.
- [8] Bc. Ladislav Svoboda. Příprava core-shell nanočástic CdS a ZnS a jejich fotokatalytické vlastnosti. Master's thesis, VŠB-TU Ostrava, 2013.
- [9] Milton Ohring. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 794. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2002.
- [10] Nevill Francis Mott, Edward A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press.
- [11] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science*. Springer, January 2003.
- [12] Fotoelektrický jev - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotoelektrický_jev.
- [13] Standardní vodíková elektroda - WikiSkripta. ach.upol.cz [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Standardní_vodíková_elektroda.
- [14] Učebnice. ach.upol.cz [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://ach.upol.cz/ucebnice2/vodik_elda.htm.

- [15] Standard hydrogen electrode. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode.
- [16] Libor Dušek. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy*, (104):846–854, 2010.
- [17] Yajun Wang, Qisheng Wang, Xueying Zhan, Fengmei Wang, Muhammad Saffar, and Jun He. Visible light driven type ii heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*, 5:8326–8339, 2013.
- [18] Hydrogen generation research. nd.edu [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://www3.nd.edu/kamatlab/research_hydrogenGeneration.html.
- [19] Oxid titaničitý - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_titaničitý.
- [20] Zinek a sloučeniny (jako Zn). irz.cz [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/106>.
- [21] Egon Wiberg, Arnold Frederick Holleman. *Inorganic Chemistry*. Elsevier, 2001. ISBN_0-12-352651-5.
- [22] P.K. Weimar. The TFT a new thin-film transistor. *Proceedings of the IRE*, 50(6):1462–1469, 1962.
- [23] Cadmium sulfide. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide.
- [24] Zinc sulfide. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfide.
- [25] Ing. Ladislav Svoboda. Z-schéma. Květen 2014.
- [26] P. Spathis, I. Poullos. The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings. *Corrosion Science*, 37(5):673–680, May 1995.
- [27] Visible spectrum. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Visible_spectrum.
- [28] Jos Oudenhoven, Freek Scheijen, Martin Wolffs. *Fundamentals of Photocatalytic Water Splitting by Visible Light*. Technische universiteit eindhoven, March 2004.
- [29] Suib, S.L. *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*. New and future developments in catalysis. Elsevier Science, 2013.
- [30] Tranzistor. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Tranzistor>.

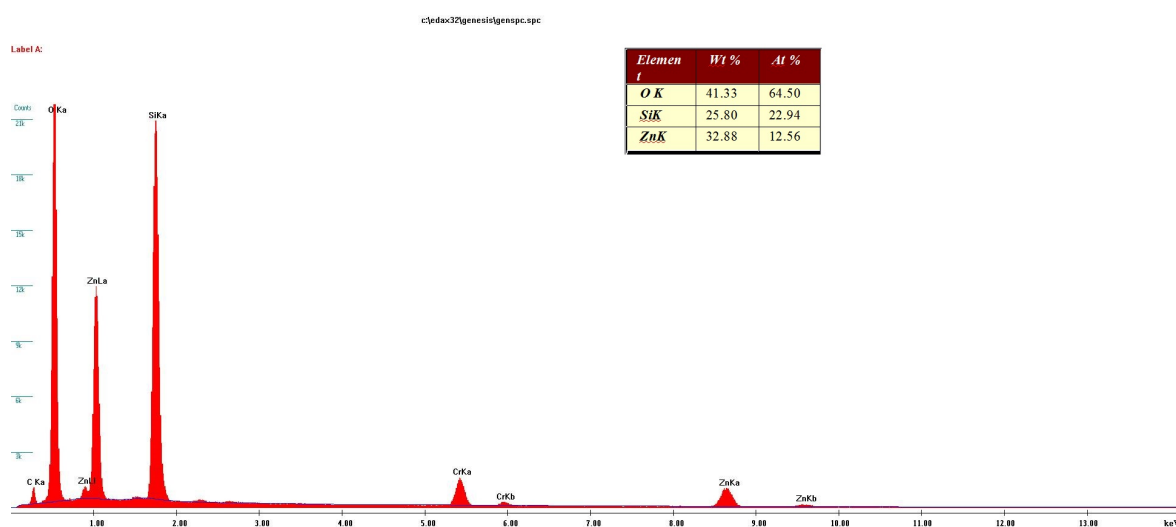
- [31] Kvantový Hallův jev - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Kvantový_Hallův_jev.
- [32] RNDr. Michal Horák, CSc. *Mikroelektronické prvky a struktury*. Vysoké učení technické v Brně, 2011.
- [33] Heterojunction. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Heterojunction>.
- [34] Sergei A. Ivanov, Andrei Piryatinski, Jagjit Nanda, Sergei Tretiak, Kevin R. Zavadil, William O. Wallace, Don Werder, and Victor I. Klimov. Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties. *American Chemical Society*, 129(38):11708–11719, August 2007.
- [35] Zong Bao Yu, Ying Peng Xie, Gang Liu, Gao Qing (Max) Lu, Xiu Liang Ma and Hui-Ming Cheng. Self-assembled CdS/Au/ZnO heterostructure induced by surface polar charges for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, 1(2773), 2013.
- [36] Bednář J. Příprava metal-dielektrických nanokompozitů na bázi Sn+SiO₂ a měření jejich rezistivity. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.
- [37] MANČÍK, Pavel. Syntéza a charakterizace globulárních kompozitních nanočástic C₆₀ mikroemulzní metodou. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.
- [38] Praus P., Dvorský. R., Hořínková P., Pospíšil M., Kovář P. Precipitation, stabilization and molecular modeling of ZnS nanoparticles in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377:58–63, 2012.
- [39] Hulkoti N., Taranath T. Biosynthesis of nanoparticles using microbes. *PubMed*, 121(474), Jun 2014.
- [40] T. De Marco, G. Fava, G.L. Guerrini, G. Manganelli, G. Moriconi, L. Riderelli. Use of photocatalytic products for sustainable construction development. In *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, page 7, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, August 2013. Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization.
- [41] HORIBA. *Quick Start Guide for SA-9600 Series Surface Area Analyzer*. HORIBA.

- [42] Egerton, Ray. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer US, 1 edition, 2005.
- [43] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Solid state physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [44] Tony Owen. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard Company, September 1996.
- [45] Photonics Division. *The FLS980 Series - A complete luminescence laboratory in one instrument (Fluorescence, Phosphorescence, Steady State and Lifetime)*. Edinburgh instruments, 2 Bain Square, Kirkton Campus, Livingston, EH54 7DQ United Kingdom, 2015.
- [46] Petr Klusoň, Stanislav Hejda, Lucie Koudelková, Milada Hejdová a Josef Krýsa. Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalně fázi? *Chem. Listy*, 105:738–744, Květen 2011.
- [47] Soltani N, Saion E, Hussein MZ, et al. Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(10):12242–12258, 2012.
- [48] Jun Yao and Chaoxia Wang. Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation. *International Journal of Photoenergy*, 2010(643182):6, 2010.

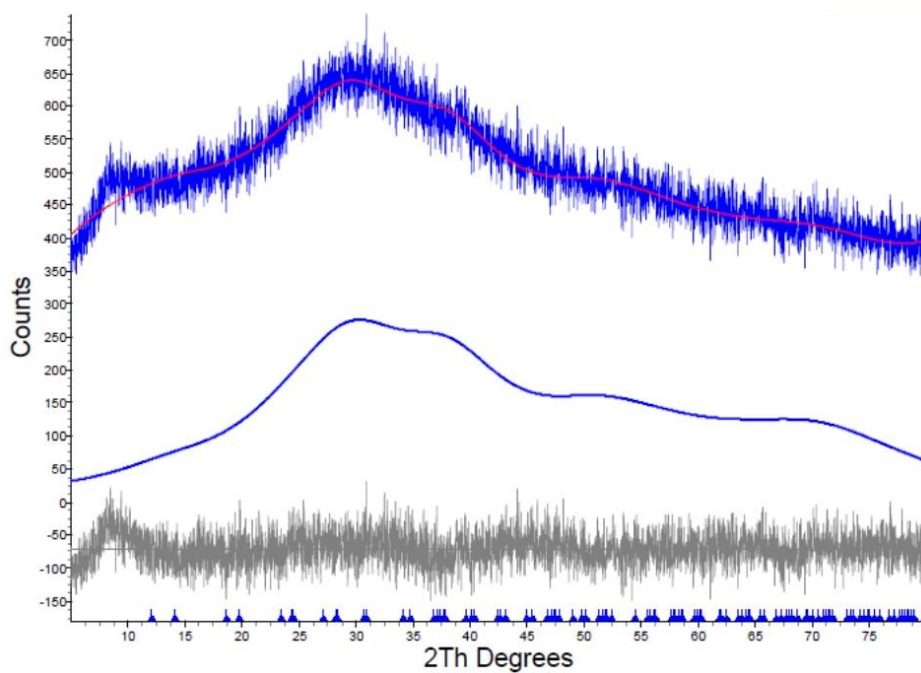
A Přílohy



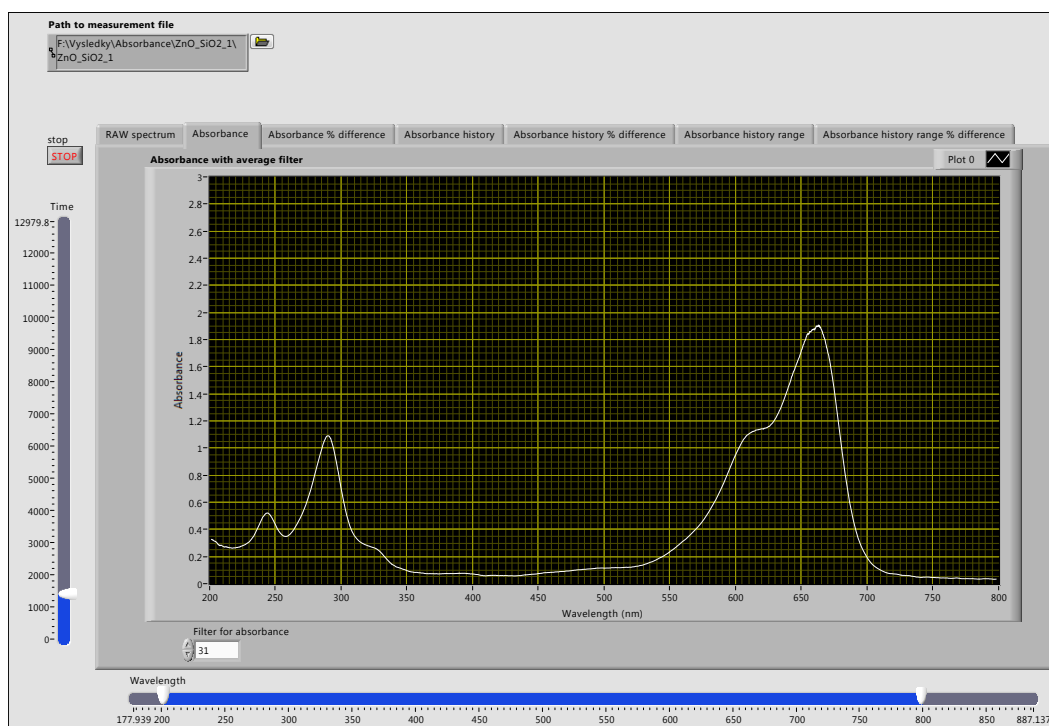
Obrázek A.1: Zjednodušená představa vnitřní struktury materiálu $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$.



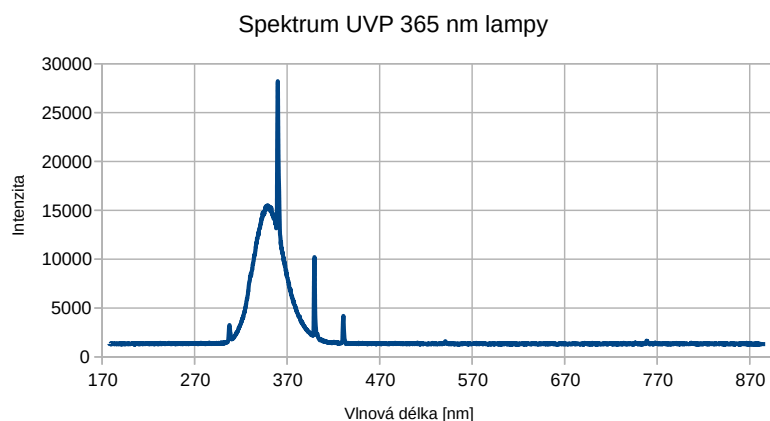
Obrázek A.2: EDAX prvková analýza nanostruktury $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$.



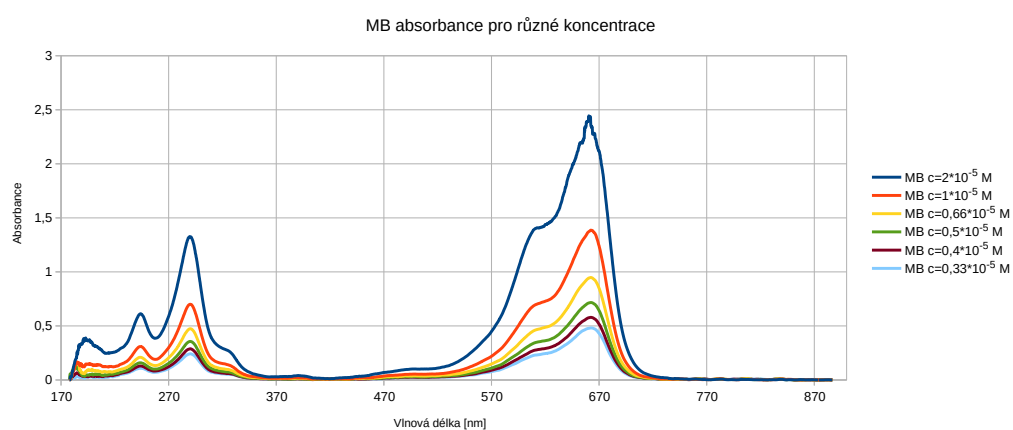
Obrázek A.3: XRD analýza nanostruktury ZnO (SiO_2) ZnO.



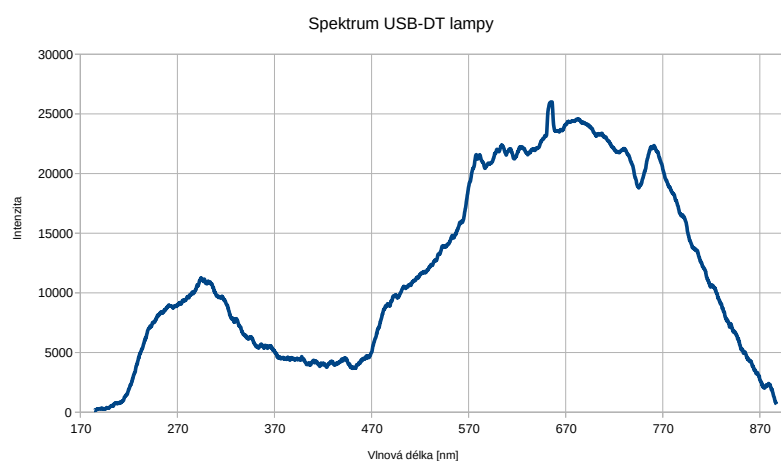
Obrázek A.4: GUI analyzačního programu. Nejprve si zvolíme cestu k naměřeným datům a poté už vykreslujeme data podle osobních požadavků.



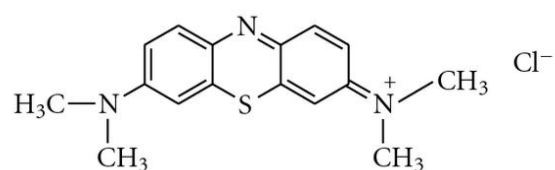
Obrázek A.5: Naměřené vyzařovací spektrum použité 365 nm UVP lampy.



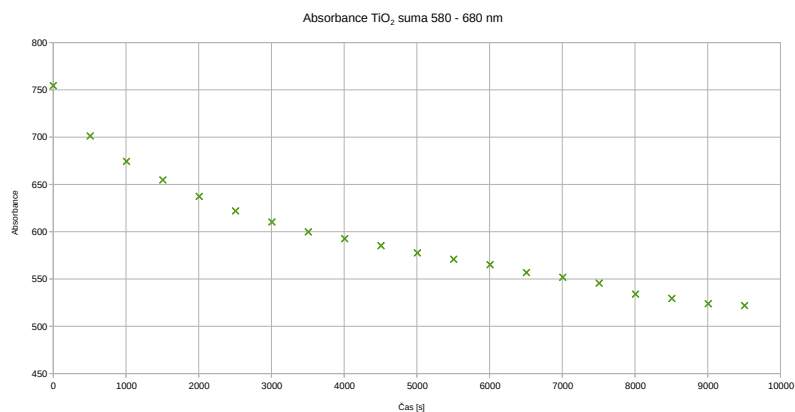
Obrázek A.6: Naměřené absorpční spektrum pro různé koncentrace MB.



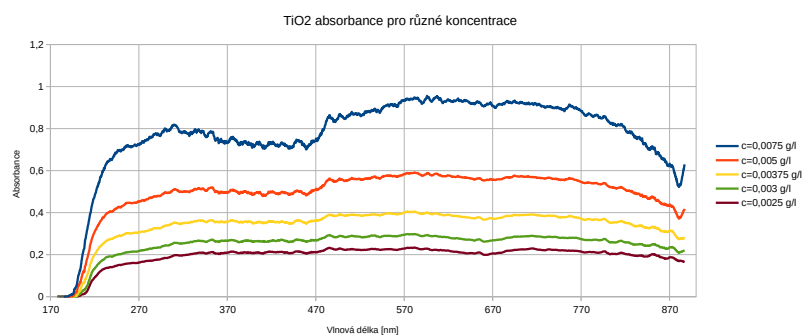
Obrázek A.7: Naměřené vyzařovací spektrum použité Ocean Optics DT-USB lampy.



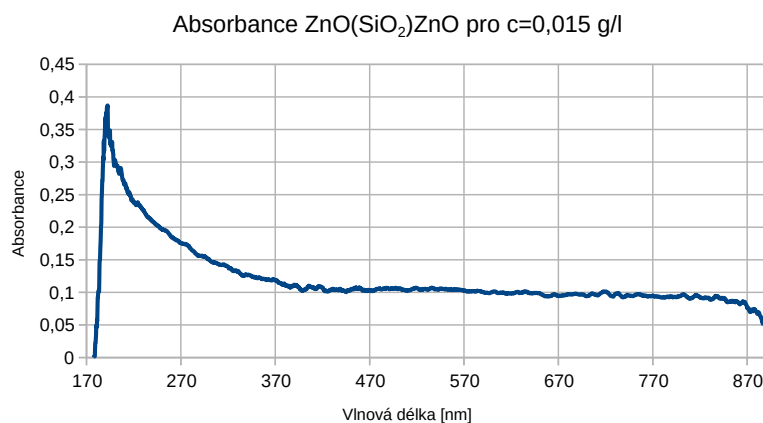
Obrázek A.8: Konfigurační vzorec methylenové modře [48].



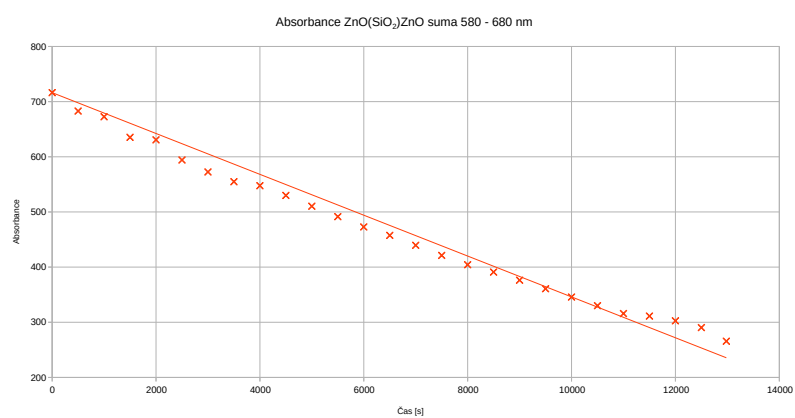
Obrázek A.9: Změna sumy absorpce v čase pro TiO_2 . Z počátku křivka klesá rychleji, může to být způsobeno ještě dodatečnou adsorpcí MB.



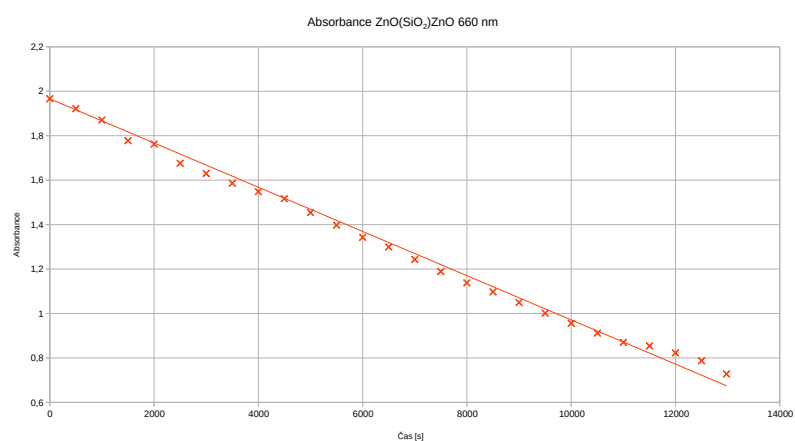
Obrázek A.10: Naměřené absorpční spektra pro různé koncentrace TiO_2 evan.



Obrázek A.11: Absorpční spektrum $\text{ZnO}(\text{SiO}_2)\text{ZnO}$ pro koncentraci 0,015 g/l.



Obrázek A.12: Změna sumy absorbance MB v čase pro ZnO(SiO₂)ZnO. Výsledná závislost je přibližně lineární.



Obrázek A.13: Změna absorbance MB na 660 nm v čase pro ZnO(SiO₂)ZnO. Výsledná závislost je přibližně lineární.